

Einfluß von statischen Feldgradientenverteilungen und Interferenzeffekten auf die NAR-Linienform in einkristallinem Niob

Diplomarbeit

von

ULRICH BARTELL

Fachbereich Physik
Freie Universität Berlin

1979

Inhaltsverzeichnis

	Seite
EINLEITUNG	
1. Grundlagen zur akustischen Kernresonanz	2
1.1 Einfluß statischer Inhomogenitäten	3
1.1.1 Akustische Dipolsuszeptibilität	7
1.1.2 Akustische Quadrupolsuszeptibilität	8
1.1.3 Interferenzbeitrag	12
1.1.4 NAR-Linienform	15
1.2 Einfluß von Relaxationsprozessen	25
1.2.1 Dipolare Anregung	30
1.2.2 Quadrupolare Anregung	32
2. Apparativer Aufbau und Meßmethoden	
2.1 Proben	39
2.2 NAR-Spektrometer	39
3. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	
3.1 Winkelabhängigkeit der NAR-Linienform	45
3.2 Temperaturabhängigkeit der NAR-Linienform	51
4. Einfluß von Punktdefekten auf die NAR-Linienform	62
5. Zusammenfassung	74
ANHANG	
A Berechnung des Dichteoperators $\rho(\Omega)$	75
B Transformationen des Feldgradienten vom kubischen Kristall- ins Magnetsystem	77
C NAR-Linienformfunktionen für gauß- und lorentz-förmige Verteilungen von a_D und a_Q .	83
D Berechnung der NAR-Linienformfunktion für Punktdefekte	90
E Triggerung des Averagers durch den Magnetfeld-sweep	95
LITERATUR	97

Einleitung

Im Gegensatz zu NMR-Messungen findet man bei NAR-Untersuchungen an Niob Einkristallen Linienformen, die bisher nicht widerspruchsfrei erklärt werden konnten. Ferner ist aus den NAR-Messungen von Buttet [1] und Pellisson [2] bekannt, daß die beobachtete Signalform in Niob empfindlich von Verzerrungen und Verunreinigungen des Kristalls abhängt. In Abschnitt 1.1 der vorliegenden Arbeit wird daher der Einfluß statischer Inhomogenitäten auf die zu erwartende NAR-Linienform untersucht. Ferner werden Interferenzeffekte [3-7], die bei der gleichzeitigen Anregung von Dipol- und Quadrupolübergängen in leicht deformierten (ursprünglich kubischen) Einkristallen auftreten können [7,35,52], am Beispiel des Nb diskutiert, bei dem die Übergangswahrscheinlichkeiten für schallinduzierte Dipol- und Quadrupolübergänge etwa gleich groß sind. Da der Interferenzbeitrag insbesondere vom Vorzeichen der relevanten S-Tensorkomponenten abhängt, und damit prinzipiell zur Vorzeichenbestimmung des S-Tensors herangezogen werden kann, dessen Kenntnis zur Ermittlung des elektronischen Beitrages zum dynamischen elektrischen Feldgradienten notwendig ist [51], werden die Auswirkungen von inneren Verzerrungen des Einkristalls und den daraus resultierenden Interferenzeffekten auf die NAR-Linienform untersucht.

Da auch Crossrelaxationseffekte bei Anwesenheit fluktuierender elektrischer Feldgradienten (beispielsweise durch Wasserstoff) zu ähnlichen Linienformen führen können, werden die Ergebnisse der hierzu von P.A. Fedders entwickelten Theorie [8, 9,10,55] noch einmal in Abschnitt 1.2 zusammenfassend dargestellt.

Zum Vergleich mit den theoretisch gewonnenen Voraussagen über die NAR-Linienform werden in Abschnitt 3 die bei verschiedenen Temperaturen und Orientierungen experimentell erhaltenen NAR-Absorptionssignale für $|\Delta m| = 1$ und $|\Delta m| = 2$ Übergänge diskutiert. Ferner wird gezeigt, daß die Signalform weder durch Crossrelaxationseffekte noch durch einen mittleren statischen Feldgradienten erklärt werden kann.

Da ähnliche Linienformanomalien wie an Niob auch an ebenfalls sorgfältig getemperten Ta Einkristallen [11] beobachtet wurden, die nicht auf bekannte Linienformen [12,13,14] zurückgeführt werden können, wird in Abschnitt 4 der Einfluß statischer Feldgradienten infolge von Punktdefekten auf die NAR-Linienform diskutiert und erstmals gezeigt, daß die in wasserstofffreiem ⁹³Nb beobachteten NAR-Linienformen durch immobile Punktdefekte (wie z.B. Kohlenstoff und Sauerstoff) erklärt werden können.

1. Grundlagen zur akustischen Kernresonanz

Werden durch ein Schallfeld der Kreisfrequenz $\Omega = \omega$ akustische Kernspinübergänge induziert, läßt sich die daraus resultierende Änderung der Ultraschalldämpfung α und der Schallgeschwindigkeit c_a durch eine akustische Kernspin-Suszeptibilität $\chi_{\text{NAR}} = \chi'_{\text{NAR}} - i \chi''_{\text{NAR}}$ beschreiben und es gilt [7, 15, 16]

$$\Delta_N \alpha = \frac{\eta_a \omega}{2c_a} \chi''_{\text{NAR}}(\omega) \quad , \quad \frac{\Delta_N c_a}{c_a} = - \frac{\eta_a}{2} \chi'_{\text{NAR}}(\omega) \quad (1)$$

mit

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = \frac{- \text{Tr}\{\hat{\rho}(\Omega) \hat{h}(\Omega)\}}{\rho_s c_a^2 \int_{V_s} d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2} \quad (2)$$

Dabei kennzeichnet das Argument Ω die zeitliche Fouriertransformierte, $\eta_a = V_s/V$ ist der akustische Füllfaktor, $\hat{\rho}$ ist der Dichteoperator, \hat{h} der durch das Schallfeld erzeugte Störoperator des Kernspinsystems, ϵ' die akustisch angeregte Komponente des nicht symmetrisierten Verzerrungstensors, V_s das akustisch angeregte Probenvolumen und ρ_s die Massendichte der untersuchten Probe.

Da in Metallen neben dem schallinduzierten dynamischen Feldgradienten $\vec{\nabla}(\vec{r}, t)$ in Anwesenheit eines äußeren statischen Magnetfeldes \vec{B}_0 im Innern der Probe auch ein magnetisches Wechselfeld $\vec{b}(\vec{r}, t)$ gleicher Frequenz entsteht, ist $\hat{h}(t)$ von der Form

$$\hat{h}(t) = \hat{h}_D(t) + \hat{h}_Q(t) \quad (3)$$

mit

$$\hat{h}_D(t) = - \int_{V_s} d^3\vec{r} \hat{m}(\vec{r}) \cdot \vec{b}(\vec{r}, t) \quad (3a)$$

und

$$\hat{h}_Q(t) = \int_{V_s} d^3\vec{r} \hat{q} : \vec{\nabla}(\vec{r}, t) \quad , \quad (3b)$$

wobei $\hat{m} = \sum_i \vec{\mu}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ der Operator der magnetischen Kerndipoldichte und $\hat{q} = \sum_j \vec{Q}_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$ der Operator der elektrischen

Kernquadrupoldichte und $\vec{\mu}_i$ bzw. \vec{Q}_j die entsprechenden Einteilchen-Operatoren sind.

Da die Bewegungsgleichung des Dichteoperators wesentlich davon abhängt, ob die Dynamik des Spinsystems vorwiegend durch statische Felder oder Relaxationsprozesse (d.h. fluktuierende Felder) bestimmt wird, werden im folgenden beide Fälle getrennt behandelt.

1.1 Einfluß statischer Feldverteilungen

Sind die durch fluktuierende Felder erzeugten Störungen gegenüber der durch das Schallfeld erzeugten Störung $\hat{h}(t)$ zu vernachlässigen und sind die Korrelationsfrequenzen groß gegenüber der Schallfrequenz ω , dann gilt für die Bewegungsgleichung des Dichteoperators $\hat{\rho}$ [17,18]

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad , \quad (4)$$

dabei ist

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{h}(t) \quad , \quad (5)$$

wobei $h(t)$ durch (3) gegeben ist und \hat{H}_0 die Wechselwirkung des Kernspinsystems mit den statischen inneren und dem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 beschreibt.

Die störungstheoretische Behandlung von (4) liefert dann in linearer Näherung bezüglich $\hat{h}(\Omega)$ (vgl. Anhang A)

$$\hat{\rho}(\Omega) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{h}(\Omega), \hat{\rho}_0] \quad (6)$$

mit

$$\hat{h}(\Omega) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\Omega t} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{h}(\Omega) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \quad , \quad (7)$$

$$\hat{\rho}_0 = \frac{e^{-\hat{H}_0/kT}}{\text{Tr}\{e^{-\hat{H}_0/kT}\}} \quad , \quad (8)$$

und damit nach (2) und (3)

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = \chi_{\text{NAR}}^{(\text{DD})}(\Omega) + \chi_{\text{NAR}}^{(\text{QQ})}(\Omega) + \chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})}(\Omega) \quad . \quad (9)$$

Dabei ist

$$\chi_{\text{NAR}}^{(\text{DD})}(\Omega) = - \frac{1}{i\hbar} \frac{\text{Tr}\{\hat{\rho}_0 [\hat{h}_D(\Omega), \hat{h}_D(\Omega)]\}}{\rho_s c_a^2 \int_{V_s} d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2} \quad (10)$$

die NAR-Dipolsuszeptibilität,

$$\chi_{\text{NAR}}^{(\text{QQ})}(\Omega) = - \frac{1}{i\hbar} \frac{\text{Tr}\{\hat{\rho}_0 [\hat{h}_Q(\Omega), \hat{h}_Q(\Omega)]\}}{\rho_s c_a^2 \int_{V_s} d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2} \quad (11)$$

die NAR-Quadrupolsuszeptibilität und

$$\chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})}(\Omega) = - \frac{1}{i\hbar} \frac{\text{Tr}\{\hat{\rho}_0 [\hat{h}_D(\Omega), \hat{h}_Q(\Omega)] + \hat{\rho}_0 [\hat{h}_Q(\Omega), \hat{h}_D(\Omega)]\}}{\rho_s c_a^2 \int_{V_s} d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2} \quad (12)$$

ein Interferenzbeitrag, der nur bei gleichzeitiger kohärenter Anregung der Störungen (3a) und (3b) beobachtet werden kann. Ferner erkennt man, daß im Gegensatz zu $\chi_{\text{NAR}}^{(\text{QQ})}(\Omega)$ der Interferenzterm (12) linear von \hat{h}_Q abhängt und damit die Bestimmung des Vorzeichens der Komponenten des dynamischen elektrischen Feldgradiententensors ermöglicht.

Für die weiteren Überlegungen wird angenommen, daß die durch ein zusätzliches inneres Magnetfeld \vec{B}_D und einen statischen elektrischen Feldgradienten (V_{zz}) hervorgerufenen Energiebeiträge klein sind gegenüber der Zeeman-Aufspaltung. Für ein einzelnes Teilchen ist \hat{H}_0 dann von der Form

$$H_0 = H_z + H_D + H_Q \quad , \quad (13)$$

wobei

$$H_z = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (14)$$

der Zeeman-Anteil,

$$H_D = a_D \hbar I_z \quad (15)$$

der statische Beitrag der Dipolwechselwirkung mit dem zusätzlichen inneren Magnetfeld \vec{B}_D , sowie, in linearer Näherung bezüglich (V_{zz}) ,

$$H_Q = a_Q \hbar (I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)) \quad (16)$$

der Beitrag der Quadrupolwechselwirkung,

$$a_D = -\gamma B_{Dz} \quad (17)$$

die Dipolfrequenz,

$$a_Q = \frac{3eQ(V_{zz})}{4I(2I-1)\hbar} \quad (18)$$

die Quadrupolfrequenz, γ das gyromagnetische Verhältnis, Q das elektrische Kernquadrupolmoment, e die Elementarladung, I der Kernspin und I_z die Komponente des Kernspinoperators in Richtung des äußeren Magnetfeldes \vec{B}_0 sind.

Das aus (13) folgende Energieniveauschema ist in Abb. 1 dargestellt.

Nimmt man an, daß für ein Einzelteilchen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Dipolfrequenz zwischen a_D und $a_D + da_D$ bzw. die Quadrupolfrequenz zwischen a_Q und $a_Q + da_Q$ liegt, gegeben ist durch $g_D(a_D)da_D$ bzw. $g_Q(a_Q)da_Q$, dann erhält man mit $I_z|m\rangle = m|m\rangle$ und im Grenzwert großer Schallwellenlängen (vgl. Anhang C) für

$$\chi_{NAR}^{(\alpha\beta)}(\Omega) = -\frac{1}{i\hbar} \frac{\text{Tr}\{\hat{\rho}_0 [\hat{h}_\beta(\Omega), \hat{h}_\alpha(\Omega)]\}}{\rho_s c_a^2 \int_V d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2} \quad (19)$$

Nb ($I = 9/2$)

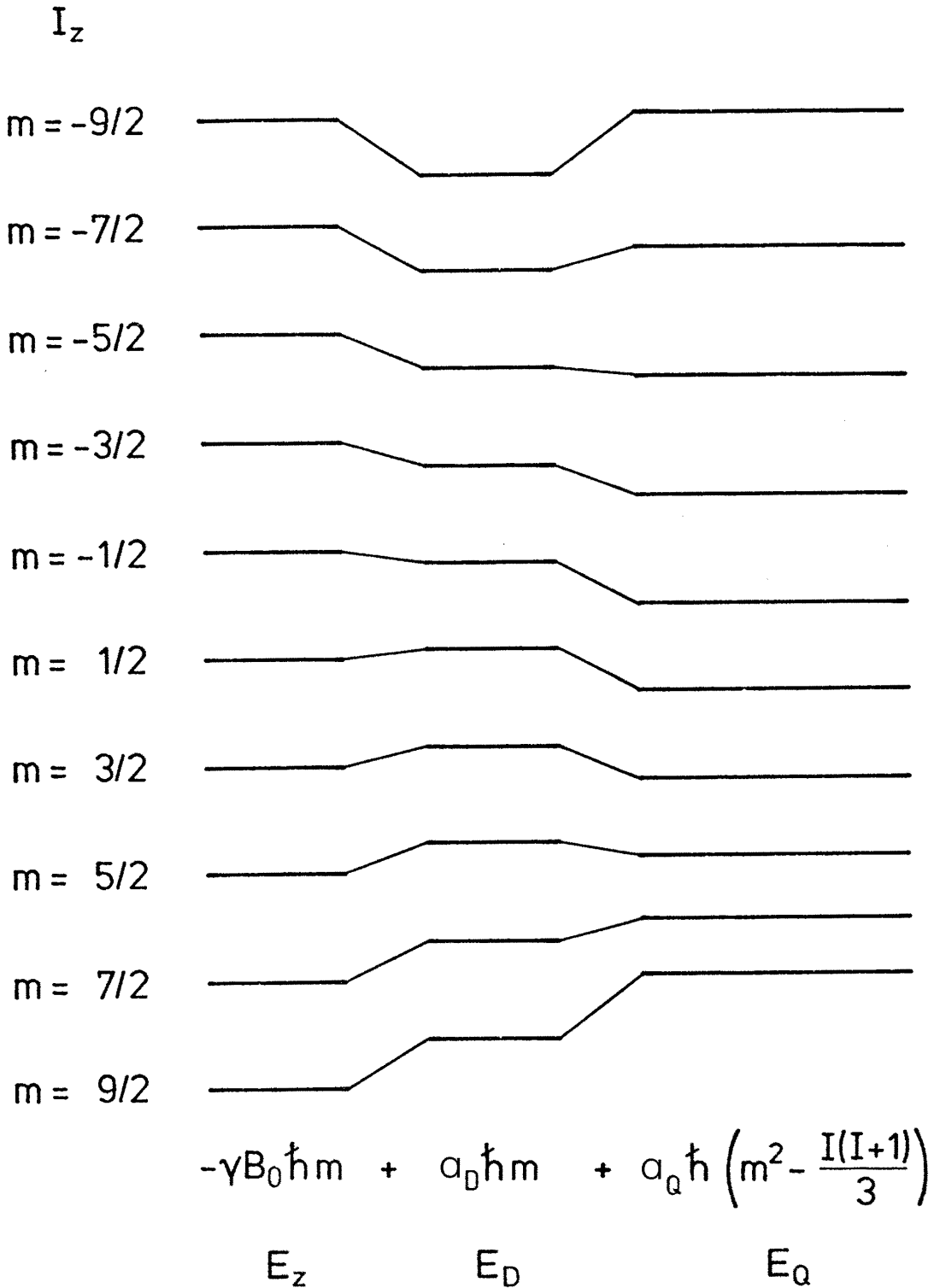


Abb. 1 Einfluß der Dipol- und Quadrupolfrequenzen a_D und a_Q auf das Kern-Zeeman-Energieniveauschema von ^{93}Nb nach den Gl. (13) - (18).

$$\chi_{\text{NAR}}^{(\alpha\beta)}(\Omega) = \frac{\pi}{\hbar \rho_s c_a^2 \int_{V_s} d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2} \sum_{m, m'=-I}^I \frac{N_m^{(0)} - N_{m'}^{(0)}}{V_s} \cdot \int_{V_s} d^3\vec{r} \langle m | h_\alpha(\vec{r}, \Omega) | m' \rangle \langle m' | h_\beta(\vec{r}, \Omega) | m \rangle \overline{g(\Omega - \omega_{m', m})} \quad (20)$$

Dabei sind $N_m^{(0)}$, $N_{m'}^{(0)}$ die Besetzungszahlen im ungestörten Zustand,

$$\omega_{m', m} = (m' - m) [(-\gamma B_0 + a_D) + (m' + m) a_Q] \quad (21)$$

und $\overline{g} = \overline{g'} - i\overline{g''}$ die über alle Resonanzfrequenzen $\omega_{m', m}$ gemittelte, komplexwertige Linienformfunktion, die durch

$$\overline{g(\Omega - \omega_{m', m})} = \frac{1}{i\pi} \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty da_D \int_{-\infty}^\infty da_Q e^{-i(\Omega - \omega_{m', m})t} g_D(a_D) g_Q(a_Q) \quad (22)$$

gegeben ist mit der Normierung

$$\int_{-\infty}^\infty \overline{g(x)} dx = -i \quad (23)$$

$\overline{g'}$ und $\overline{g''}$ sind über die Kramers-Kronig Beziehungen miteinander verknüpft und beschreiben die Dispersions- bzw. Absorptionslinienform.

1.1.1 Akustische Dipolsuszeptibilität

Da von dem schallinduzierten Magnetfeld $\vec{b}(\vec{r}, t)$ nur die zu \vec{B}_0 senkrechte Komponente $b_\perp(\vec{r}, t)$ Kernspinübergänge induziert, wird der relevante Beitrag von h_D zum Störoperator

$$h_D(\vec{r}, t) = -\frac{\gamma\hbar}{2} [I_+ b_-(\vec{r}, t) + I_- b_+(\vec{r}, t)] \quad , \quad b_\pm = b_x \pm i b_y \quad (24)$$

Mit [7, 16]

$$b_\perp(\vec{k}, \Omega) = B_0 \frac{e^{i \arctg \beta}}{\sqrt{1 + [\beta(\Omega)]^2}} \cos\theta \sin\varphi \epsilon'(\vec{k}, \Omega) \quad (25)$$

ergibt sich dann aus (20) mit

$$I_{\pm}|m\rangle = f_I(\pm m)|m\pm 1\rangle \quad \text{und} \quad f_I(\pm m) = (I(I+1) - m(m\pm 1))^{1/2} \quad (26)$$

für die NAR-Dipolsuszeptibilität

$$\chi_{\text{NAR}}^{(\text{DD})}(\Omega) = D_D(\Omega) B_O^2 \cos^2\theta \sin^2\varphi \frac{(1+i\beta)^2}{1+\beta^2}, \quad (27)$$

mit

$$D_D(\Omega) = \frac{\pi \gamma^2 \hbar}{4 \rho_s c_a^2} \sum_{m=-I}^{I-1} \frac{N_m^{(o)} - N_{m+1}^{(o)}}{V_s} f_I^2(m) [\overline{g(\Omega - \omega_{m+1,m})} - \overline{g(\Omega + \omega_{m+1,m})}]$$

Dabei ist φ der Winkel zwischen dem äußeren statischen Magnetfeld \vec{B}_O und dem Polarisationsvektor der Schallwelle, θ der Winkel zwischen \vec{B}_O und dem Wellenvektor \vec{q} , $\beta = \Omega / [\mu_0 \sigma c_a^2]$, μ_0 die Vakuumpermeabilität und σ die DC-Leitfähigkeit.

Aus (27) folgt, daß sich infolge des Parameters β i.a. das Dipol-NAR-Signal aus einer Mischung von Dispersion ($\overline{g'}$) und Absorption ($\overline{g''}$) zusammensetzt. Die in (27) gewählte Darstellung ist unabhängig vom Vorzeichen des gyromagnetischen Verhältnisses γ , da in dem Ausdruck $(N_m^{(o)} - N_{m+1}^{(o)}) [\overline{g(\Omega - \omega_{m+1,m})} - \overline{g(\Omega + \omega_{m+1,m})}]$ für positives γ (d.h. $\omega_{m+1,m} < 0$ und $(N_m^{(o)} - N_{m+1}^{(o)}) < 0$) der Term $\overline{g(\Omega + \omega_{m+1,m})}$, und für negatives γ entsprechend $\overline{g(\Omega - \omega_{m+1,m})}$ überwiegt. Da bei den hier üblichen Temperaturen die Besetzungszahlendifferenz $(N_m^{(o)} - N_{m+1}^{(o)})$ unabhängig von m ist, ist die Intensität der einzelnen Kernspinübergänge durch $f_I^2(m)$ bestimmt. (vgl. Tabelle 1 und Abb. 2).

1.1.2 Akustische Quadrupolsuszeptibilität

Für einen einzelnen Kern mit dem elektrischen Quadrupolmoment Q läßt sich der Störoperator $h_Q(\vec{r}, t)$ infolge der Wechselwirkung mit dem schallinduzierten (dynamischen) elektrischen Feldgradienten (DEFG) schreiben als [18,19]

$$h_Q(\vec{r}, t) = \sum_{\lambda=-2}^2 Q_{\lambda} V_{-\lambda}(\vec{r}, t) \quad (28)$$

mit

$$\begin{aligned}
 Q_0 &= \alpha_Q [3I_z^2 - I(I+1)] , \quad v_0(\vec{r}, t) = v_{zz}^{(M)}(\vec{r}, t) \\
 Q_{\pm 1} &= \alpha_Q [I_z, I_{\pm}]_+ , \quad v_{\pm 1}(\vec{r}, t) = v_{xz}^{(M)}(\vec{r}, t) \pm i v_{yz}^{(M)}(\vec{r}, t) \\
 Q_{\pm 2} &= \alpha_Q I_{\pm}^2 , \quad v_{\pm 2}(r, t) = \frac{1}{2}(v_{xx}^{(M)}(\vec{r}, t) - v_{yy}^{(M)}(\vec{r}, t)) \\
 &\quad \pm i v_{xy}^{(M)}(\vec{r}, t)
 \end{aligned} \tag{29}$$

wobei

$$\alpha_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \tag{30}$$

und $[,]_+$ der Antikommutator bedeuten. $v_{ij}^{(M)}(\vec{r}, t)$ sind die Komponenten des dynamischen elektrischen Feldgradiententensors $\vec{V}^{(M)}(\vec{r}, t)$ im Magnetsystem. Aus (11), (20) und (28) folgt mit

$$I_{\pm}^2 |m\rangle = f_I(\pm m) f_I(1 \pm m) |m \pm 2\rangle \tag{31}$$

für die NAR-Quadrupolsuszeptibilität

$$\chi_{\text{NAR}}^{(Q0)}(\Omega) = \chi_{\text{NAR}}^{(Q1)}(\Omega) + \chi_{\text{NAR}}^{(Q2)}(\Omega) \tag{32}$$

mit

$$\chi_{\text{NAR}}^{(Q1)}(\Omega) = \frac{D_1(\Omega) \int_{V_S} d^3\vec{r} v_1(\vec{r}, \Omega) v_{-1}(\vec{r}, \Omega)}{\int_{V_S} d^3\vec{r} [e'(\vec{r}, \Omega)]^2} \tag{33}$$

$$\begin{aligned}
 D_1(\Omega) &= \frac{\pi \alpha_Q^2}{\hbar \rho_s c_a^2} \sum_{m=-I}^{I-1} \frac{N_m^{(o)} - N_{m+1}^{(o)}}{V_S} (2m+1)^2 f_I^2(m) \cdot \\
 &\quad \cdot [g(\Omega - \omega_{m+1, m}) - g(\Omega + \omega_{m+1, m})]
 \end{aligned} \tag{34}$$

und

$$\chi_{\text{NAR}}^{(Q2)}(\Omega) = \frac{D_2(\Omega) \int_{V_S} d^3\vec{r} v_2(\vec{r}, \Omega) v_{-2}(\vec{r}, \Omega)}{\int_{V_S} d^3\vec{r} [e'(\vec{r}, \Omega)]^2} \tag{35}$$

$$D_2(\Omega) = \frac{\pi \alpha_Q^2}{\hbar \rho_s c_a^2} \sum_{m=-I}^{I-2} \frac{N_m^{(0)} - N_{m+2}^{(0)}}{V_s} f_I^2(m) f_I^2(m+1) \cdot$$

$$\cdot [\overline{g(\Omega - \omega_{m+2,m})} - \overline{g(\Omega + \omega_{m+2,m})}] \quad (36)$$

Dabei ist $\chi_{\text{NAR}}^{(Q1)}(\Omega)$ die Quadrupol-Suszeptibilität für $|\Delta m| = 1$ Übergänge und $\chi_{\text{NAR}}^{(Q2)}(\Omega)$ die Quadrupol-Suszeptibilität für $|\Delta m| = 2$ Übergänge. Nach (34) und (36) sind demnach die Intensitäten der einzelnen $|\Delta m| = 1$ Übergänge durch $(2m+1)^2 f_I^2(m)$ und der einzelnen $|\Delta m| = 2$ Übergänge durch $f_I^2(m) f_I^2(m+1)$ bestimmt (vgl. Tabelle 1 und Abb. 2). Da für hinreichend kleine Verzerrungsamplituden $\vec{V}(\vec{r}, t)$ über den vierstufigen Tensor \vec{S} (gradient elastic tensor) linear mit dem symmetrisierten Verzerrungstensor $\vec{\epsilon}$ zusammenhängt, ist nach (33) die NAR-Quadrupolsuszeptibilität ausschließlich eine in den S-Tensorkomponenten bilineare, von der Verzerrungsamplitude unabhängige Funktion.

Da die in $\chi_{\text{NAR}}^{(QQ)}$ eingehenden Tensorkomponenten $V_{ij}^{(M)}$ von der Orientierung der Probe im Magnetfeld sowie von der Polarisation der Schallwelle abhängen und im experimentellen Teil nur solche Orientierungen untersucht werden, bei denen für longitudinalen Schall das Magnetfeld in der (110)- und (001)-Ebene bzw. bei transversalem Schall in der ($\bar{1}10$)-Ebene gedreht wird, wobei sich die Ultraschallwelle stets längs der [110]-Achse ausbreitet, werden für diese Fälle explizit die Ausdrücke für $\chi_{\text{NAR}}^{(Q1)}(\Omega)$ und $\chi_{\text{NAR}}^{(Q2)}(\Omega)$ angegeben.

Die hierfür notwendigen Transformationen vom Kristall- ins Magnetsystem und der Zusammenhang zwischen den $V_{ij}^{(M)}$ und den relevanten S-Tensorkomponenten werden im Anhang B behandelt.

Aus Gl. (33) und (35) folgt dann mit den im Anhang B abgeleiteten Beziehungen für

- a) \vec{B}_0 in der (001)-Ebene
longitudinaler Schall
 $\vec{q} \parallel [110]$:

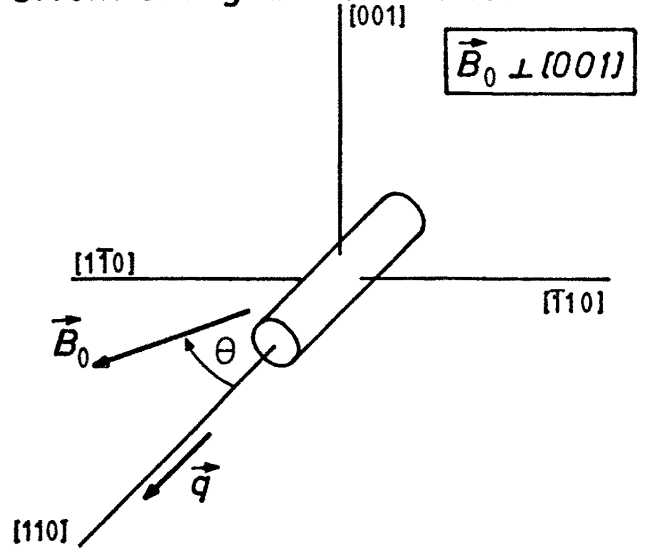
$$\chi_{\text{NAR}}^{(Q1)}(\Omega) = \frac{1}{4} D_1(\Omega) \cdot \quad (37)$$

$$[4S_{44}]^2 \cdot \sin^2\theta \cos^2\theta$$

$$\chi_{\text{NAR}}^{(Q2)}(\Omega) = \frac{1}{16} D_2(\Omega) \cdot \quad (38)$$

$$[(S_{11}-S_{12}) + 2S_{44}(1-2\cos^2\theta)]^2$$

Orientierung des Kristalls:



- b) \vec{B}_0 in der (110)-Ebene
longitudinaler Schall
 $\vec{q} \parallel [110]$:

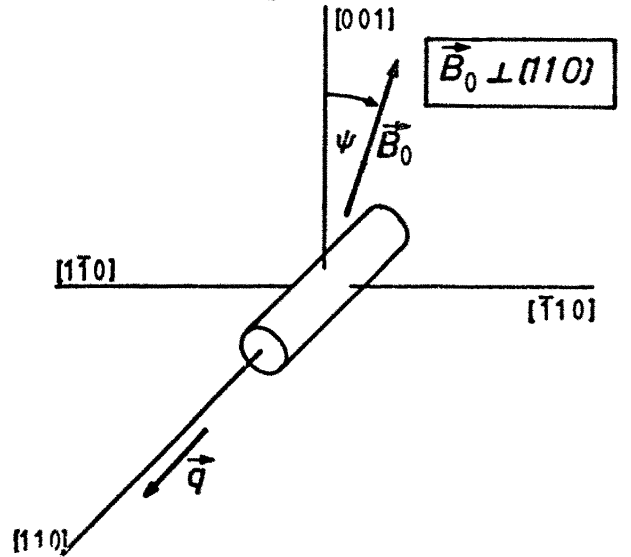
$$\chi_{\text{NAR}}^{(Q1)}(\Omega) = \frac{1}{4} D_1(\Omega) \cdot \quad (39)$$

$$[(S_{11}-S_{12}) - 2S_{44}]^2 \cdot \sin^2\psi \cos^2\psi$$

$$\chi_{\text{NAR}}^{(Q2)}(\Omega) = \frac{1}{16} D_2(\Omega) [(S_{11}-S_{12}) \cdot$$

$$\sin^2\psi + 2S_{44}(1+\cos^2\psi)]^2 \quad (40)$$

Orientierung des Kristalls:



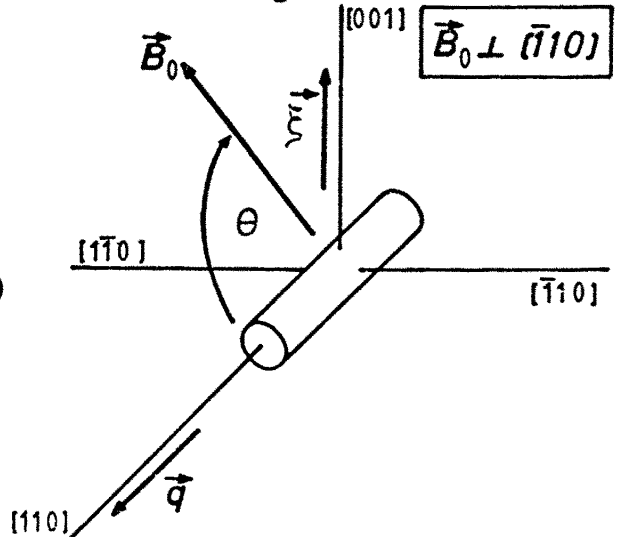
- c) \vec{B}_0 in der (1-10)-Ebene
transversaler Schall
 $\vec{q} \parallel [110]$:

Polarisation $\vec{\xi} \parallel [001]$

$$\chi_{\text{NAR}}^{(Q1)}(\Omega) = \frac{1}{4} D_1(\Omega) [2S_{44}]^2 \cos^2 2\theta \quad (41)$$

$$\chi_{\text{NAR}}^{(Q2)}(\Omega) = \frac{1}{16} D_2(\Omega) [2S_{44}]^2 \sin^2 2\theta \quad (42)$$

Orientierung des Kristalls:



1.1.3 Interferenzbeitrag

Da bei gleichzeitiger kohärenter dipolarer und quadrupolarer Anregung infolge der Bewegungsgleichung (4) die Erwartungswerte von h_D und h_Q verkoppelt sind, tritt neben $\chi_{\text{NAR}}^{(QQ)}$ und $\chi_{\text{NAR}}^{(DD)}$ noch der Interferenzterm (12) auf, für den sich mit (19), (24) und (28) ergibt [7]

$$\chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})}(\Omega) = D_{11}(\Omega) \frac{\int d^3\vec{k} \{ b_x(\vec{k}, \Omega) v_{xz}^{(M)}(-\vec{k}, \Omega) + b_y(\vec{k}, \Omega) v_{yz}^{(M)}(-\vec{k}, \Omega) \}}{\int d^3\vec{k} \epsilon'(\vec{k}, \Omega) \epsilon'(-\vec{k}, \Omega)} \quad (43)$$

mit

$$D_{11}(\Omega) = - \frac{\pi \gamma \alpha_Q}{\rho_s c_a^2} \sum_{m=-I}^{I-1} \frac{N_m^{(o)} - N_{m+1}^{(o)}}{V_s} (2m+1) f_I^2(m) \frac{[g(\Omega - \omega_{m+1, m}) - g(\Omega + \omega_{m+1, m})]}{\quad} \quad (44)$$

Da nach Gl. (12) der Interferenzterm nur dann nicht verschwindet, wenn Dipol- und Quadrupolkopplung simultan auftreten, kann wegen (24) nur im $|\Delta m| = 1$ Signal Interferenz beobachtet werden. Nach (46) sind die Intensitäten der einzelnen Linienbeiträge zum Interferenzsignal durch $(2m+1) f_I^2(m)$ bestimmt (vgl. Tabelle 1 und Abb. 2).

Aus Gl. (45) und (46) erhält man für die gleichen Orientierungen wie in Abschnitt 1.1.2

$$\text{a) } \chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})}(\Omega) = D_{11}(\Omega) \frac{2B_o S_{44} \sin^2\theta \cos^2\theta}{[1 - i\beta(\Omega)]} \quad (45)$$

$$\text{b) } \chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})}(\Omega) = 0 \quad (46)$$

$$\text{c) } \chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})}(\Omega) = D_{11}(\Omega) \frac{B_o S_{44} \cos^2\theta \cos^2\theta}{[1 - i\beta(\Omega)]} \quad (47)$$

Da $\chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})}$ linear in den relevanten S-Tensorkomponenten ist, folgt unmittelbar, daß bei Vorzeichenumkehr der S-Tensorkomponenten das Interferenzsignal invertiert wird und damit prinzipiell eine Möglichkeit zur Vorzeichenbestimmung der S_{ij} besteht. Die Gewichtungsfaktoren, mit denen die Spinübergänge zu den beschriebenen Teilsuszeptibilitäten beitragen, sind in Tabelle 1 einzeln aufgeführt und unter der Annahme einer sta-

Übergänge	Dipol-NAR:	Quadrupol-NAR	Interferenz	Resonanz-	Quadrupol-NAR	Resonanz-	
$m+1 \leftrightarrow m$	$f_I^2(m)$	$ \Delta m = 1:$ $(2m+1)^2 f_I^2(m)$	$(2m+1) f_I^2(m)$	frequenz $\omega_{m,m+1}$	$ \Delta m =2$ Übergänge $m+2 \leftrightarrow m$	frequenz $\omega_{m,m+2}$	
					$f_I^2(m) \quad f_I^2(m+1)$		
$9/2 \leftrightarrow 7/2$	9	576	- 72	$\omega_o - 8a_Q^{(o)}$	$9/2 \leftrightarrow 5/2$	144	$2\omega_o - 14a_Q^{(o)}$
$7/2 \leftrightarrow 5/2$	16	576	- 96	$\omega_o - 6a_Q^{(o)}$	$7/2 \leftrightarrow 3/2$	336	$2\omega_o - 10a_Q^{(o)}$
$5/2 \leftrightarrow 3/2$	21	336	- 84	$\omega_o - 4a_Q^{(o)}$	$5/2 \leftrightarrow 1/2$	576	$2\omega_o - 6a_Q^{(o)}$
$3/2 \leftrightarrow 1/2$	24	96	- 48	$\omega_o - 2a_Q^{(o)}$	$3/2 \leftrightarrow - 1/2$	600	$2\omega_o - 2a_Q^{(o)}$
$1/2 \leftrightarrow - 1/2$	25	0	0	ω_o	$1/2 \leftrightarrow - 3/2$	600	$2\omega_o + 2a_Q^{(o)}$
$- 1/2 \leftrightarrow - 3/2$	24	96	48	$\omega_o + 2a_Q^{(o)}$	$- 1/2 \leftrightarrow - 5/2$	576	$2\omega_o + 6a_Q^{(o)}$
$- 3/2 \leftrightarrow - 5/2$	21	336	84	$\omega_o + 4a_Q^{(o)}$	$- 3/2 \leftrightarrow - 7/2$	336	$2\omega_o + 10a_Q^{(o)}$
$- 5/2 \leftrightarrow - 7/2$	16	576	96	$\omega_o + 6a_Q^{(o)}$	$- 5/2 \leftrightarrow - 9/2$	144	$2\omega_o + 14a_Q^{(o)}$
$- 7/2 \leftrightarrow - 9/2$	9	576	72	$\omega_o + 8a_Q^{(o)}$			

Tabelle 1

Wichtungsfaktoren der Beiträge zum $|\Delta m| = 1$ - und $|\Delta m| = 2$ NAR-Signal in Abhängigkeit von der Quantenzahl m . Die Angabe der Resonanzfrequenzen erfolgt unter der Annahme einer statischen Quadrupolaufspaltung $a_Q^{(o)} = 3 \alpha_Q (V_{zz})_o / \hbar$ wobei $\omega_o = \gamma B_o - a_D^{(o)}$ ist. Die hier angegebenen Werte für die Wichtungsfaktoren unterscheiden sich von denen in [20] angegebenen Werten um konstante Faktoren.

$I=9/2 \quad \gamma > 0$

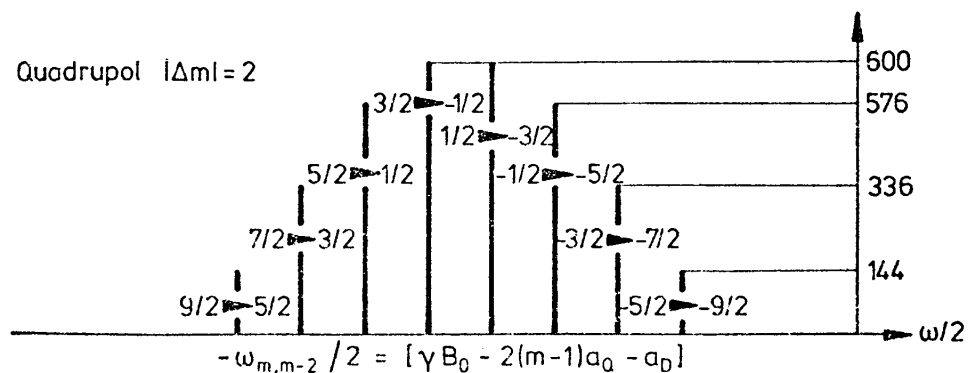
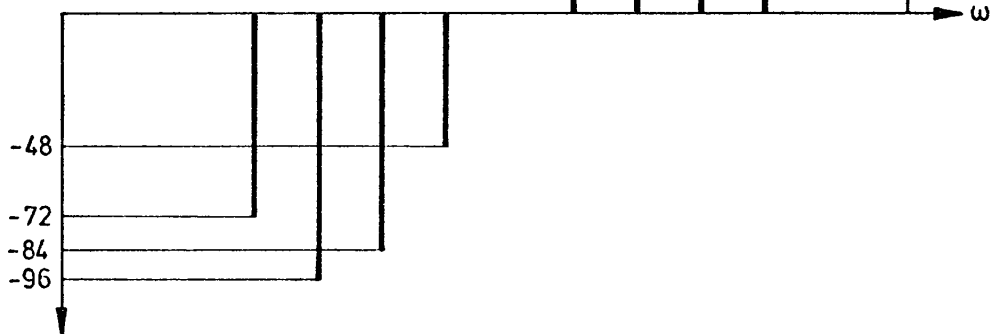
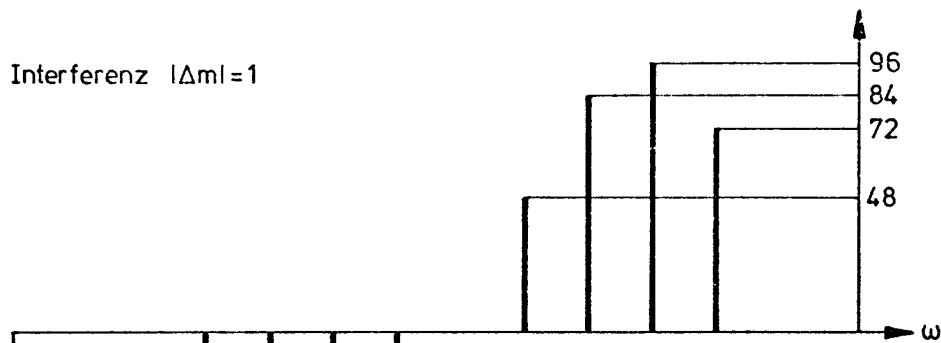
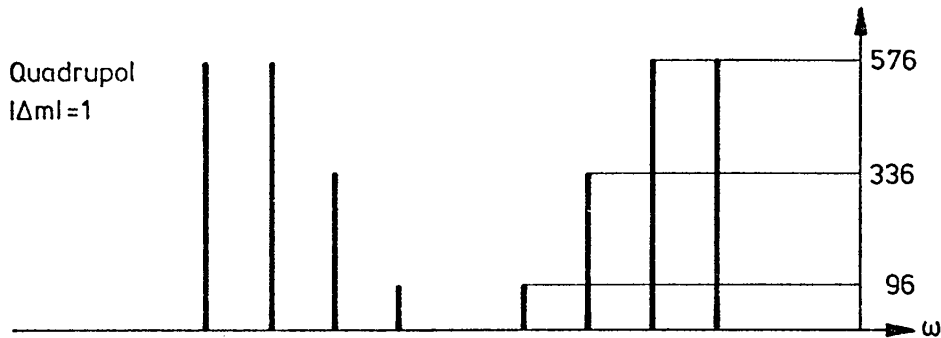
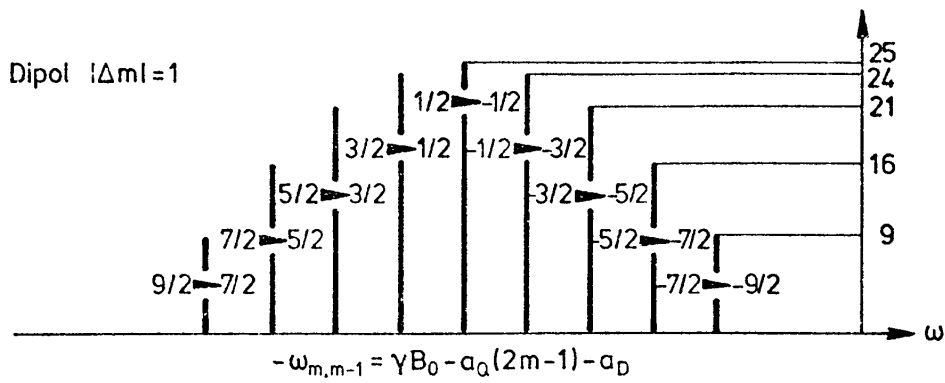


Abb. 2 Spektren der verschiedenen Teilsuszeptibilitäten, wenn 6-förmige Verteilungsfunktionen für a_D und a_Q angenommen werden.

tischen Quadrupolaufspaltung $a_Q^{(0)} > 0$ in Abb. 2 grafisch dargestellt.

Abb. 2 gibt für den Fall δ -förmiger Verteilungsfunktionen der in (17) und (18) definierten Quadrupolfrequenzen a_Q und Dipolfrequenzen a_D , die erwarteten Spektren für die vier Teilsuszeptibilitäten wieder. Die reinen $|\Delta m| = 1$ Dipol- bzw. Quadrupolübergänge erscheinen symmetrisch um die zentrale Resonanzfrequenz $\Omega = \gamma B_0 - a_D^{(0)}$, während die $|\Delta m| = 2$ Quadrupolübergänge um $\Omega = 2(\gamma B_0 - a_D^{(0)})$ symmetrisch liegen. Da Übergänge von $m \rightarrow (m+1)$ mit umgekehrtem Vorzeichen zur Interferenz beitragen als solche vom $-(m+1) \rightarrow -m$, ist das Interferenzspektrum unsymmetrisch um $\Omega = \gamma B_0 - a_D^{(0)}$. Folglich sollte für $a_Q^{(0)} = 0$ der Interferenzbeitrag verschwinden. Während der zentrale Übergang von $1/2 \rightarrow -1/2$ beim Dipolsignal mit maximaler Intensität auftritt, fehlt er beim Quadrupolsignal und Interferenzbeitrag. Da beim Dipolsignal, ebenso wie beim $|\Delta m| = 2$ Quadrupolsignal, die Intensitäten mit zunehmendem Abstand vom Zentrum des Spektrums abnehmen, dagegen beim $|\Delta m| = 1$ Quadrupolsignal zunehmen, sollte sich in diesem Signal eine statische Quadrupolaufspaltung besonders deutlich bemerkbar machen. Das reale Verhalten des hier diskutierten Spektrums wird jedoch modifiziert, wenn Verteilungsfunktionen mit endlicher Breite für $g_Q(a_Q)$ und $g_D(a_D)$ angenommen werden.

1.1.4 NAR-Linienformen

Nimmt man an, daß die beobachtete NAR-Linienform durch Inhomogenitäten des Dipolfeldes \vec{B}_D und des elektrischen Feldgradienten (V_{zz}) hervorgerufen werden, dann müssen zur Berechnung der NAR-Suszeptibilitäten nach (20) und (22) die Verteilungsfunktionen $g_D(a_D)$ und $g_Q(a_Q)$ bekannt sein.

Da wir zunächst hier nur an den grundlegenden Konsequenzen inhomogener Linienverbreiterungen interessiert sind, beschränken wir uns, wie häufig auch in der Literatur üblich, auf gauß- oder lorentzförmige Verteilungsfunktionen.

Die möglichen Kombinationen von Gauß- und Lorentzverteilungen für $g_D(a_D)$ und $g_Q(a_Q)$ ergeben analytische Ausdrücke für die Linienformfunktion $\frac{g(\Omega - \omega_{m,m})}{g(\Omega - \omega_{m,m})}$, die im Anhang C im einzelnen

angegeben sind.

Wählt man beispielsweise Gaußverteilungen für a_D und a_Q um die Mittelwerte $a_D^{(0)}$ und $a_Q^{(0)}$, dann ergibt sich mit $\omega_{m'm}^{(0)} = (m' - m) \cdot [(-\gamma B_0 + a_D^{(0)}) + (m' + m)a_Q^{(0)}]$

$$g_D(a_D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta_D} e^{-(a_D - a_D^{(0)})^2 / 2\Delta_D^2} \quad (48)$$

und

$$g_Q(a_Q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta_Q} e^{-(a_Q - a_Q^{(0)})^2 / 2\Delta_Q^2} \quad (49)$$

für die Linienformfunktion

$$\overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{D\left(\frac{\Omega - \omega_{m'm}^{(0)}}{\sqrt{2} \sqrt{|m^2 - m'^2| \Delta_Q^2 + |m - m'|^2 \Delta_D^2}}\right)}{\sqrt{|m^2 - m'^2| \Delta_Q^2 + |m - m'|^2 \Delta_D^2}} + i \frac{e^{-\frac{(\Omega - \omega_{m'm}^{(0)})^2}{2[|m^2 - m'^2| \Delta_Q^2 + |m - m'|^2 \Delta_D^2]}}}{\sqrt{2\pi} \sqrt{|m^2 - m'^2| \Delta_Q^2 + |m - m'|^2 \Delta_D^2}} \quad (50)$$

Dabei sind $2\sqrt{2\ln 2} \Delta_D$ bzw. $2\sqrt{2\ln 2} \Delta_Q$ die vollen Halbwertsbreiten der Verteilungsfunktionen $g_D(a_D)$ und $g_Q(a_Q)$, und $D(x)$ bezeichnet Dawson's Integral [21], siehe Anhang C.

Die sich aus (50) ergebende NAR-Signalform sollte in vielen Fällen der in kubischen Kristallen beobachteten Linienform entsprechen, sofern die Feldgradienten gaußförmig verteilt sind. Abb. 3 gibt für einen Kernspin $I = 7/2$ das mit (33), (34), (53), (44), (50) berechnete, der Abb. 2 entsprechende Spektrum wieder, und Abb. 4 den nach (33), (34), (43), (44), (50) berechneten Absorptionsanteil der Teilsuszeptibilitäten $\chi_{\text{NAR}}^{(DD)}(\Omega)$, $\chi_{\text{NAR}}^{(Q1)}(\Omega)$ und $\chi_{\text{NAR}}^{(INT)}(\Omega)$.

Da die Halbwertsbreiten $\Delta_{1/2}$ der Partiallinien für die Über-

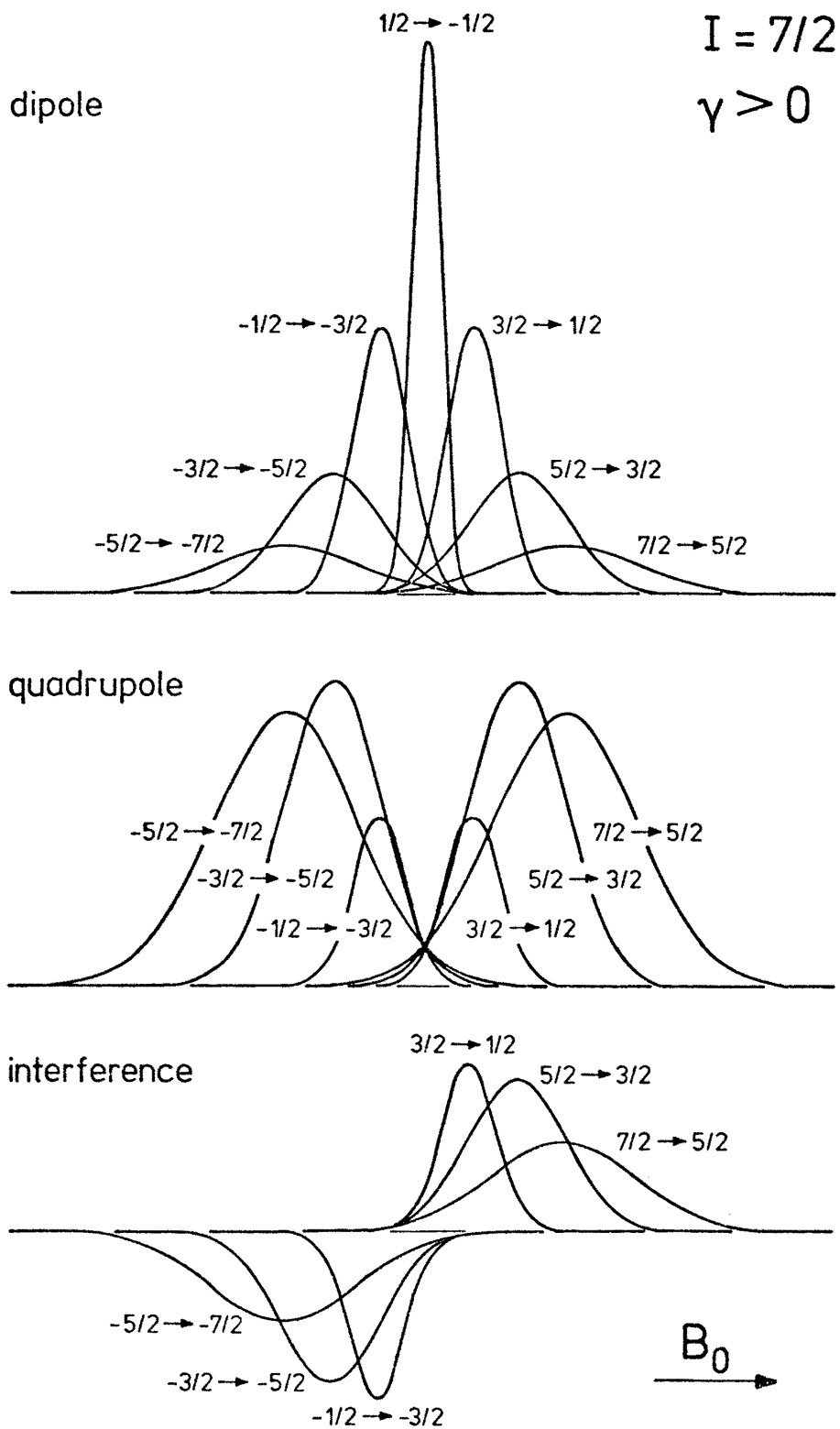


Abb. 3 Nicht Maßstäbliche Darstellung der $|\Delta m| = 1$ -Absorptionsspektren für die verschiedenen Teilsuszeptibilitäten nach Gl. (27), (33), (34), (43) und (44) für $\beta = 0$, wenn gaußförmige Verteilungsfunktionen für a_D und a_Q angenommen werden.

gänge von $(m+1) \rightarrow m$ mit wachsendem $|m|$ gemäß der Beziehung $\Delta_{1/2} = 2\sqrt{2\ln 2} [\Delta_D^2 + (2m-1)^2 \Delta_Q^2]^{1/2}$ zunehmen, wächst im Gegensatz zu den Gewichtsfaktoren in Abb. 2 die Amplitude der Partiallinien des $|\Delta m| = 1$ Quadrupolsignals mit zunehmendem Abstand zum Zentrum i.a. nicht mehr an, sondern kann bei entsprechend gewähltem Δ_Q sogar abnehmen. Insgesamt bleibt die nach Abb. 2 erwartete Struktur der dipolaren, quadrupolaren und Interferenzbeiträge erhalten, wie man in Abb. 4 erkennt. Der ausgeprägte zentrale Peak im Dipolsignal wird durch den $-1/2 \rightarrow 1/2$ Übergang verursacht, dessen Breite ausschließlich durch Δ_D bestimmt ist. Die mittlere statische Quadrupolaufspaltung macht sich im $|\Delta m| = 1$ Quadrupolsignal wegen des Fehlens des $-1/2 \rightarrow 1/2$ Partialübergangs durch ein ausgeprägtes Minimum bemerkbar.

Die entsprechenden Dispersionsanteile sind in Abb. 5 dargestellt. Während bei Vorzeichenumkehr der S-Tensorkomponenten sowohl im Absorptionssignal wie auch im Dispersionssignal die dipolaren und quadrupolaren Anteile unverändert bleiben, wirkt sich die Vorzeichenumkehr im Interferenzbeitrag so aus, als werde es um die Nulllinie geklappt.

Das sich aus den Teilsuszeptibilitäten ergebende $|\Delta m| = 1$ NAR-Gesamtabsorptionssignal sowie das im Experiment üblicherweise beobachtete differenzierte Signal sind in Abb. 6 dargestellt. Um den Einfluß der Vorzeichen der S-Tensorkomponenten zu demonstrieren, ist für longitudinalen Schall längs $[110]$ und für die spezielle Orientierung $\vec{B}_0 \perp [001]$ das nach (27), (37), (45) für beide Vorzeichen von S_{44} berechnete (differenzierte) $|\Delta m| = 1$ NAR-Gesamtabsorptionssignal von ^{93}Nb für $\beta = 0$ in Abb. 7 dargestellt.

In Abb. 8 sind für den Fall $S_{44} > 0$ neben dem differenzierten Gesamtsignal auch die einzelnen Beiträge noch einmal getrennt wiedergegeben. Da der Einfluß des Parameters β in ähnlicher Weise zu einer Asymmetrie des Gesamtsignals wie der Interferenzterm beiträgt, zeigt zum Vergleich Abb. 9 für $\beta = 0.35$ die berechnete differenzierte Gesamtabsorption.

I = 7/2

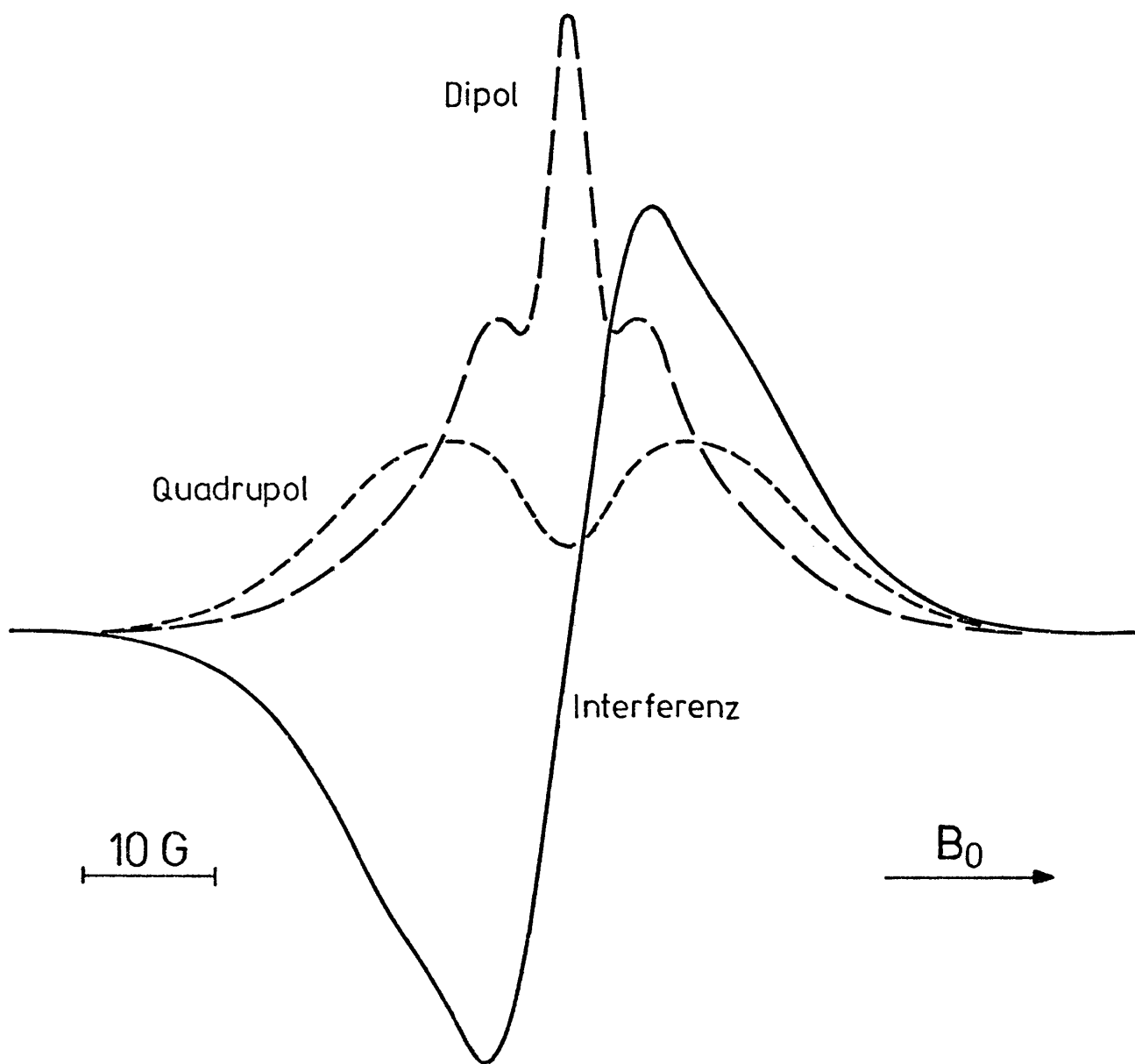


Abb. 4 Maßstäbliche Darstellung der absorptiven Anteile von $\chi_{\text{NAR}}^{(\text{DD})}$, $\chi_{\text{NAR}}^{(\text{Q1})}$ und $\chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})}$ für $\beta = 0$ unter Zugrundelegung gaußförmiger Verteilungsfunktionen für a_{D} und a_{Q} mit $\gamma/2\pi = 1.049 \text{ MHz/kG}$, $Q = 0.2 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ sowie $[\Delta_{\text{D}}, a_{\text{D}}^{(0)}]/2\pi = [1.5, 5.0] \text{ kHz}$ und $[\Delta_{\text{Q}}, a_{\text{Q}}^{(0)}]/2\pi = [1.25, 2.5] \text{ kHz}$.

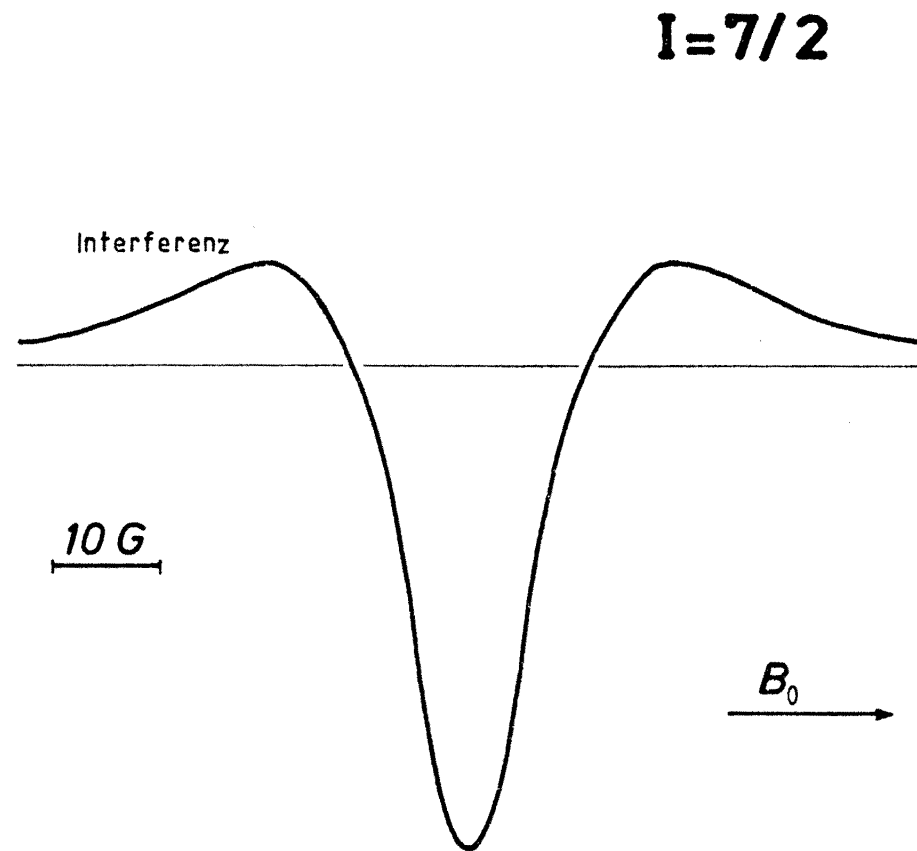
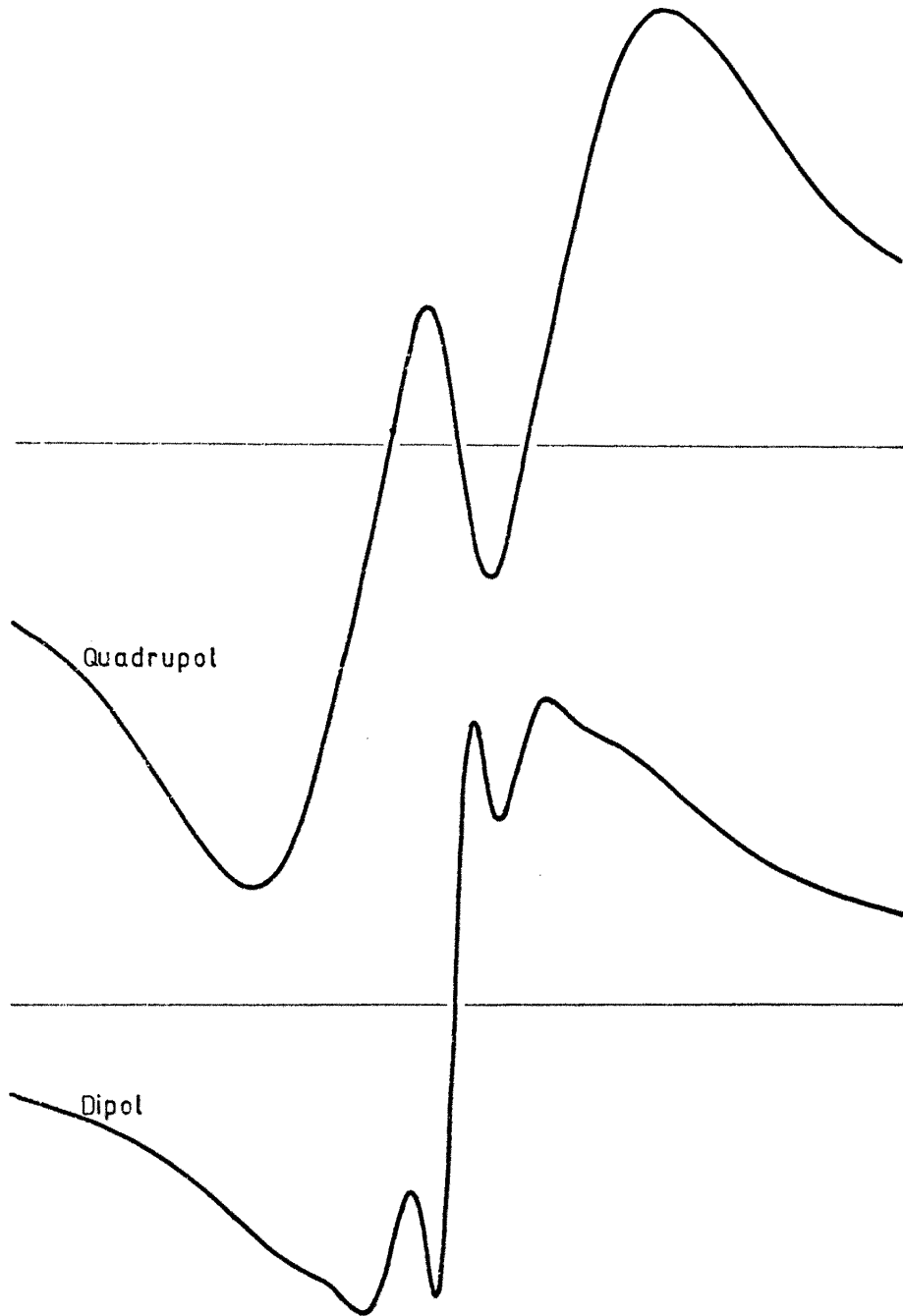


Abb. 5 Darstellung der dispersiven Anteile von $\chi_{\text{NAR}}^{(DD)}$, $\chi_{\text{NAR}}^{(Q1)}$ und $\chi_{\text{NAR}}^{(INT)}$. Die Parameter sind die gleichen wie in Abb. 4. Die Anteile sind in verschiedenen Maßstäben und für $\beta = 0$ dargestellt.

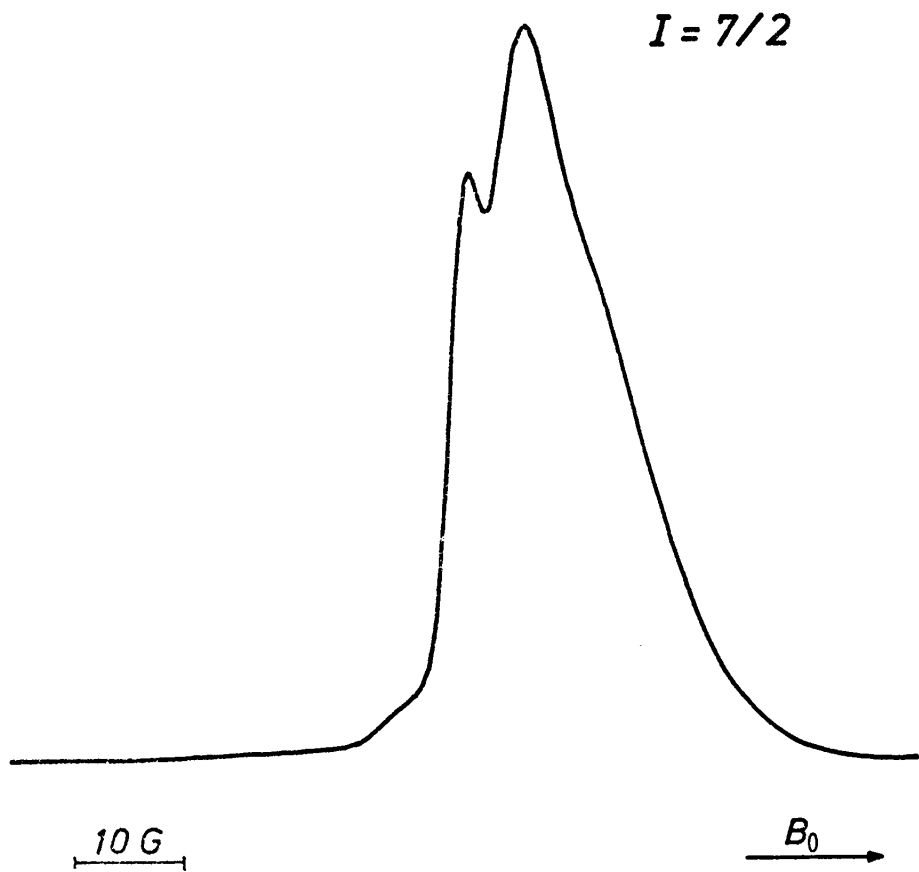


Abb. 6a Das nach Abb. 4 zu erwartende $|\Delta m| = 1$ Gesamt-
absorptionssignal, $\beta = 0$.

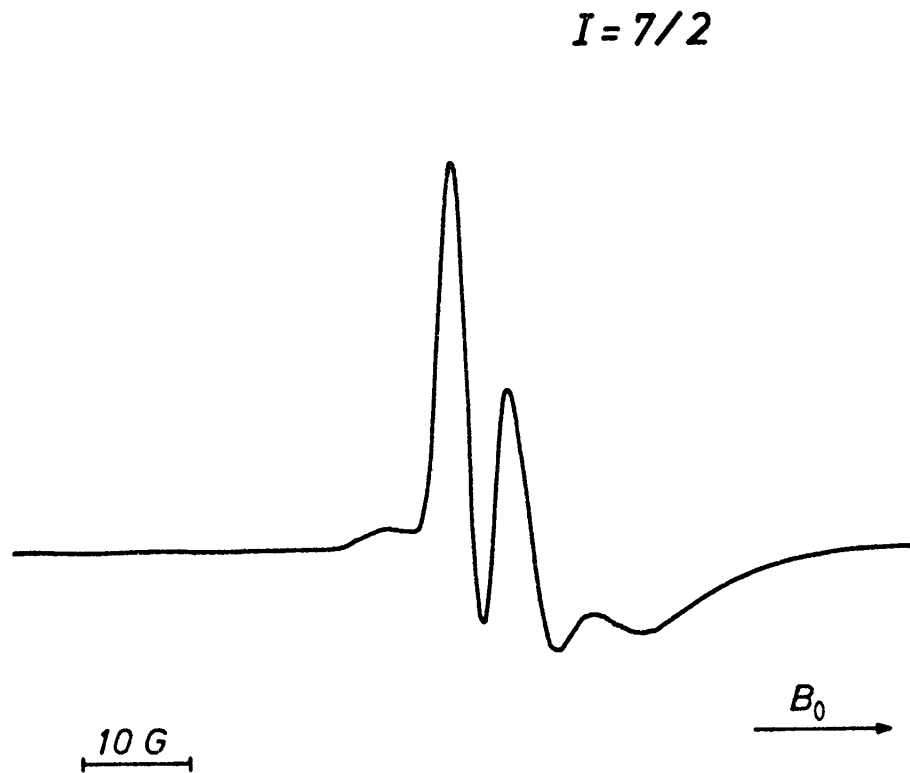


Abb. 6b Das Gesamtabsorptionssignal nach Abb. 6a in
differenzierter Form, $\beta = 0$.

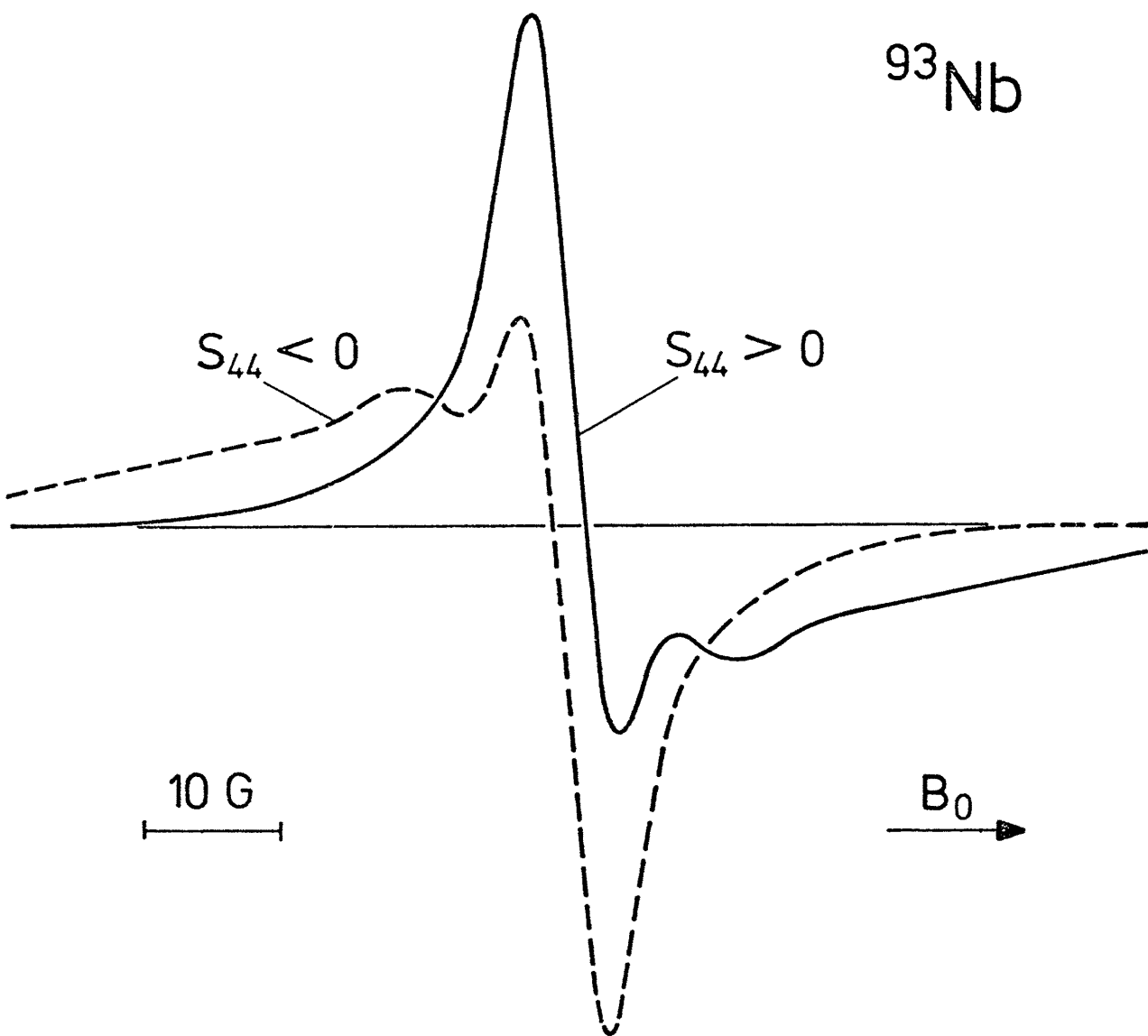


Abb. 7 Das nach Gl. (27), (33) und (43) berechnete, für ^{93}Nb zu erwartende differenzierte $|\Delta m| = 1$ Gesamtabsorptionssignal in der Orientierung a) für unterschiedliche Vorzeichen von S_{44} wenn $\beta = 0$. Bei der Berechnung wurden gaußförmige Verteilungsfunktionen mit $[\Delta_D, a_D^{(0)}]/2\pi = [3.0, 2.5]$ kHz sowie $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [2.5, 2.5]$ kHz angenommen.

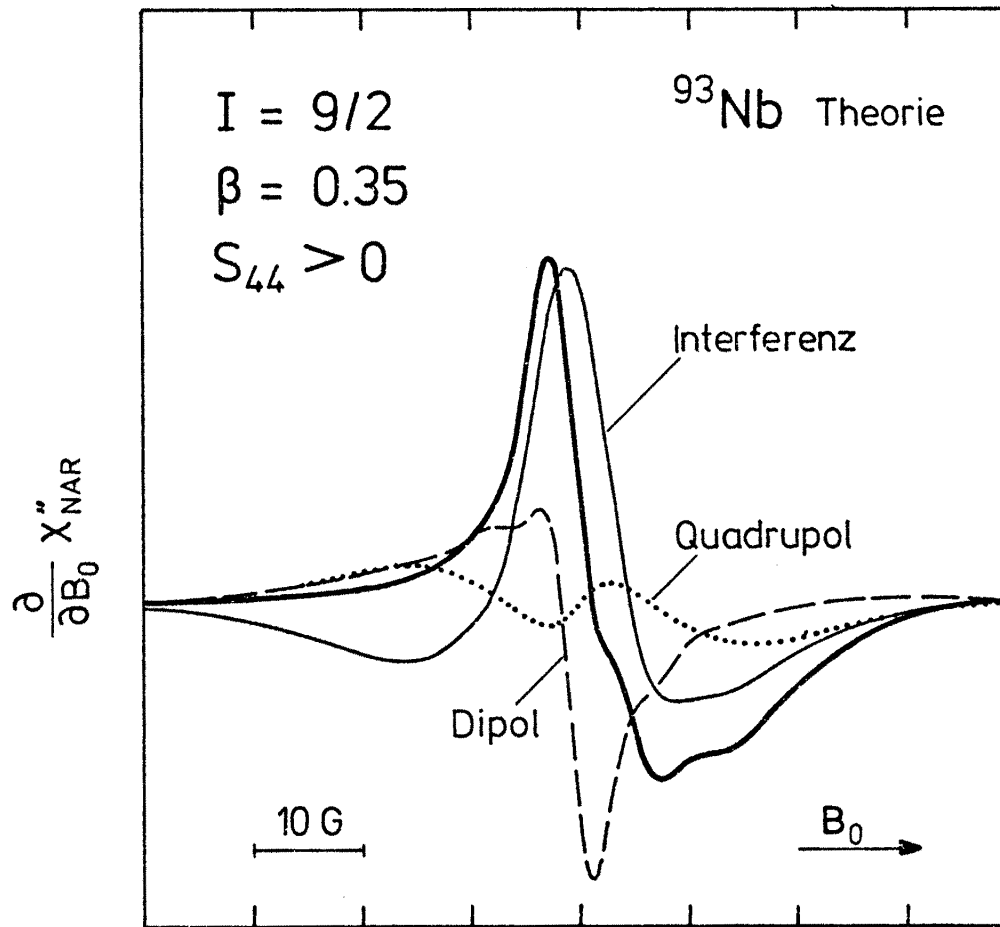
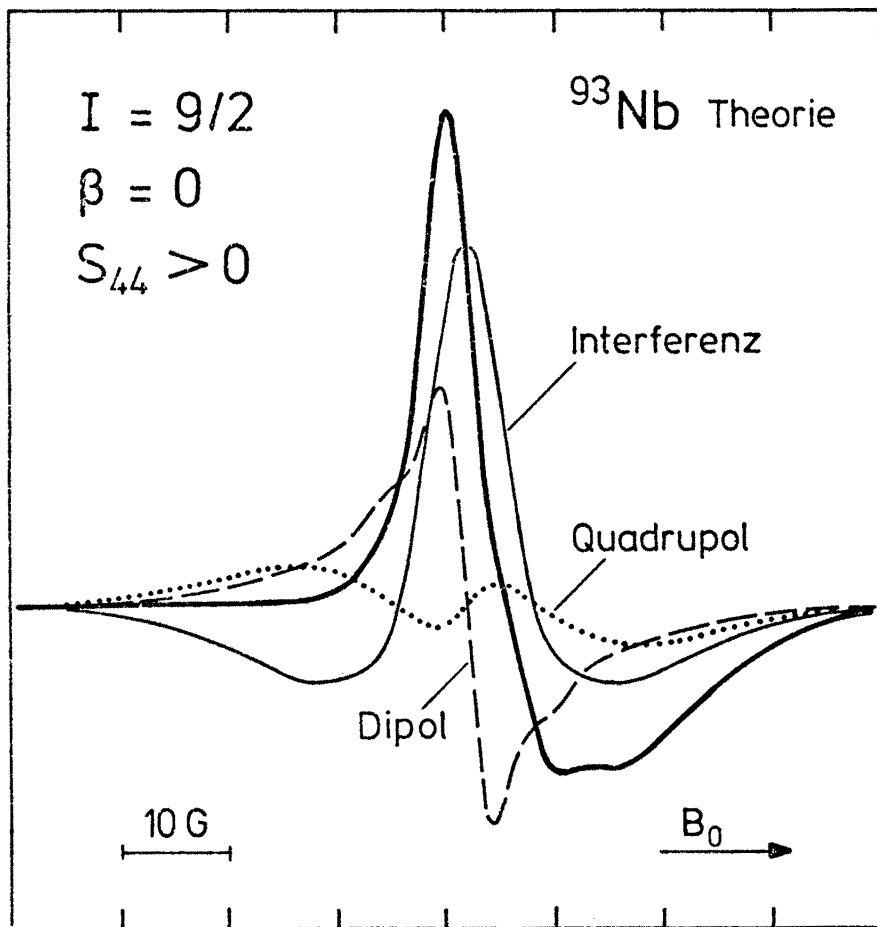


Abb. 8 / Abb. 9 Berechnete differenzierte $|\Delta m| = 1$ NAR-Gesamtabsorptionssignale für $\beta = 0$ und $\beta = 0.35$ einschließlich der differenzierten Teilbeiträge. Für die Berechnung wurden nach Gl. (50) die Parameter $[\Delta_D, a_D^{(0)}]/2\pi = [2.3, 5.0]$ kHz sowie $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [1.2, 1.8]$ kHz verwendet.

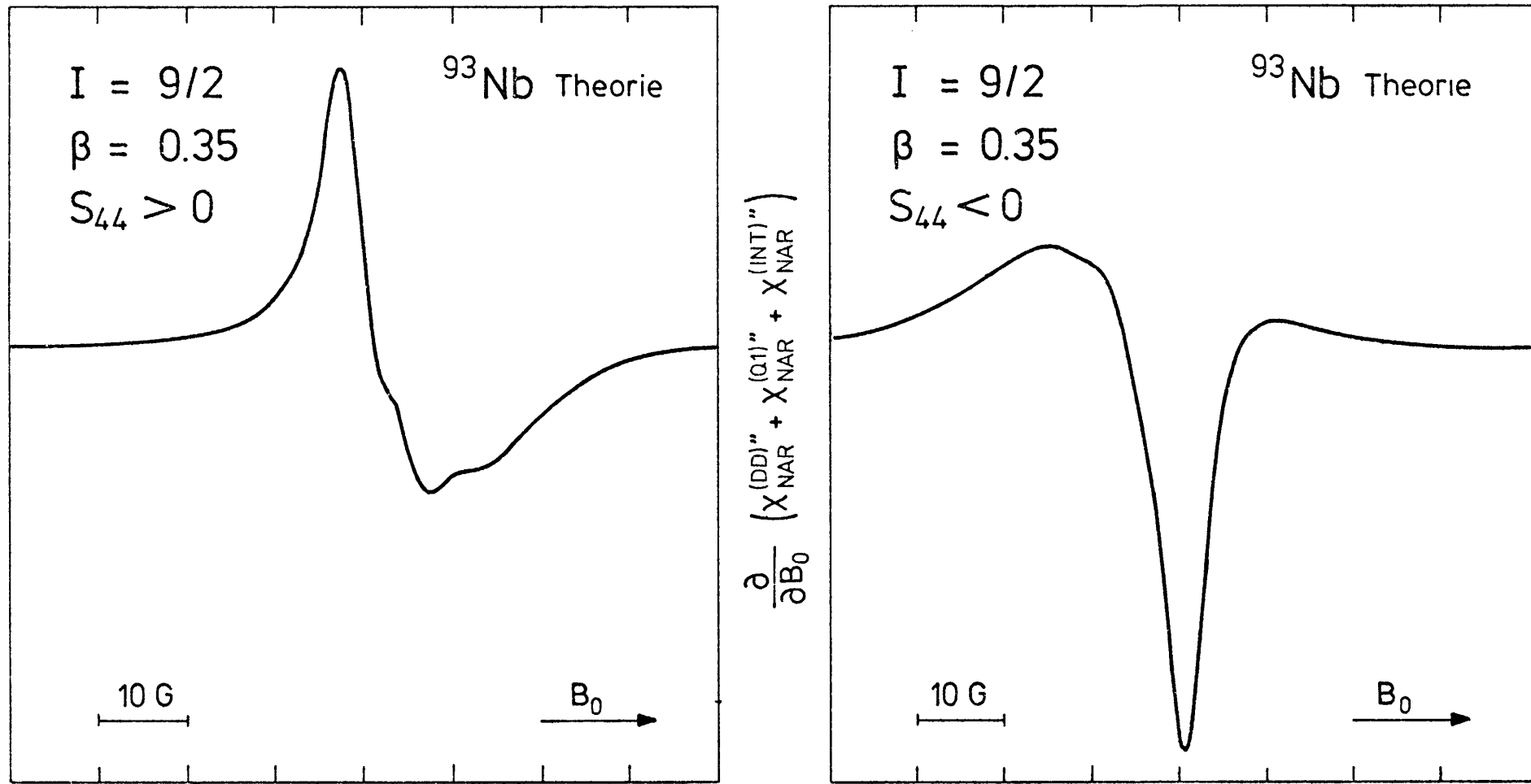


Abb. 10 Berechnete differenzierte $|\Delta m| = 1$ NAR-Gesamtabsorptionssignale für $\beta = 0.35$ und $S_{44} > 0$ sowie $S_{44} < 0$. Für die Berechnung wurden dieselben Parameterwerte in Gl. (50) wie in Abb. 8/Abb. 9 verwendet.

Im Gegensatz zu der durch β hervorgerufenen Unsymmetrie, die nur von der Größe von β bestimmt wird, hängt die durch den Interferenzbeitrag verursachte Unsymmetrie auch vom Vorzeichen der relevanten S-Tensorkomponenten ab. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts zeigt Abb. 10 noch einmal für $\beta = 0.35$ sowie $S_{44} > 0$ und $S_{44} < 0$ die erwarteten differenzierten Gesamtsignale. Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß schon ein aufgespaltenes Dipolsignal (bei vernachlässigbarer dynamischer Quadrupolwechselwirkung und damit vernachlässigbarer Interferenz) bei hinreichend großem β zu einer ähnlichen Signalform führen kann (vgl. Abb. 11) wie sie auch gemäß Abb. 7 durch Interferenz hervorgerufen werden kann und damit die Untersuchung von Interferenzeffekten möglichst bei tiefen Temperaturen (d.h. mit vernachlässigbarem β) durchgeführt werden sollte.

1.2 Einfluß von Relaxationsprozessen

Wir wenden uns nun dem von P.A. Fedders behandelten Fall zu [10], bei dem Relaxationsprozesse als dominant angenommen werden. Sind die Korrelationsfrequenzen groß gegenüber der Schallfrequenz, dann lautet die Bewegungsgleichung des Dichteoperator

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \frac{d\hat{\rho}}{dt} \quad (51)$$

mit $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{h}(t)$, wobei $\hat{h}(t)$ durch (3) gegeben ist und \hat{H}_0 für ein einzelnes Teilchen durch (13) beschrieben wird. Daraus folgt mit der Einteilchennäherung

$$\langle A \rangle_{\vec{r}, t} = \text{Tr}\{\rho(\vec{r}, t) A\} \quad (52)$$

für den Erwartungswert des Operators A die Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle_{\vec{r}, t} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle_{\vec{r}, t} + \frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\vec{r}, t} \quad (53)$$

Beschränkt man sich nun auf die Relaxationszeitnäherung von Bloch-Wangsness-Redfield [18], dann läßt sich in der Zeeman-Basis mit

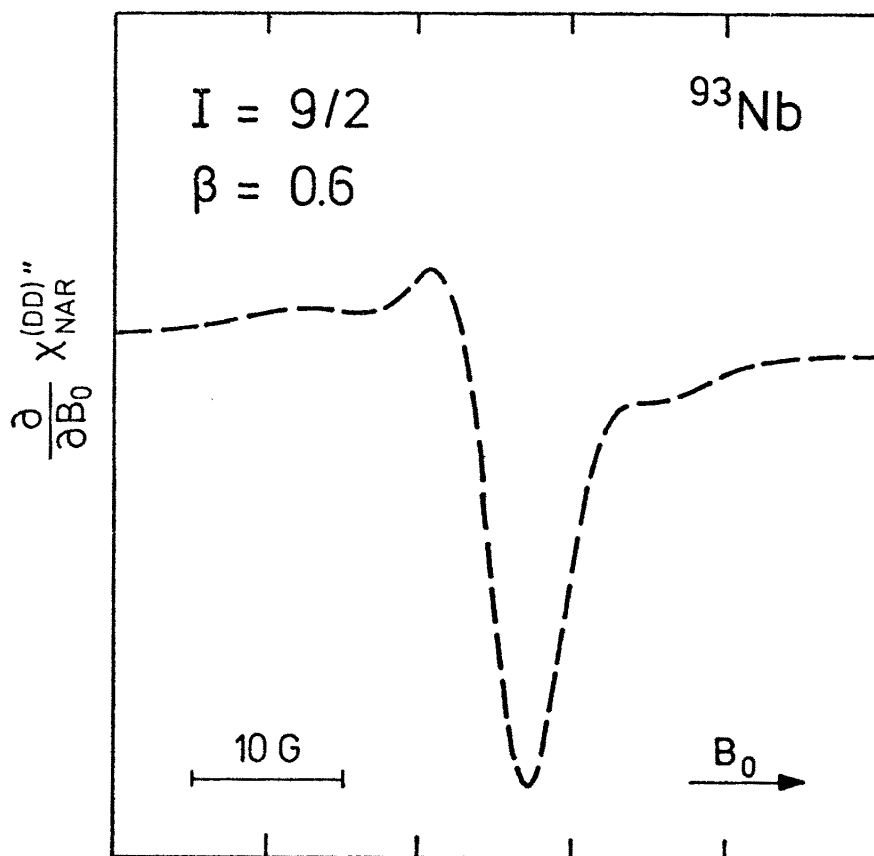


Abb. 11 Berechnetes differenziertes NAR-Dipolsignal mit Aufspaltung und $\beta = 0.6$. Bei der Berechnung nach Gl. (27) wurden gaußförmige Verteilungsfunktionen mit $[\Delta_D, a_D^{(0)}]/2\pi = [3, 5]$ kHz sowie $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [2.5, 2.5]$ kHz angenommen.

$$\frac{d}{dt} \rho_{mm'} = \sum_{m'', m'''} R_{mm', m'' m'''} (\rho_{m'' m'''} - \rho_{m'' m'''}^0(T)) \quad (54)$$

für $I = 1$ und unter der Annahme, daß die Kopplung an das Wärmebad quadrupolarer Natur ist, zeigen [22], daß für die Multipoloperatoren $A_{\lambda\mu}$ mit $0 \leq \lambda \leq 2I$ und $|\mu| \leq \lambda$ gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A_{\lambda, \mu} \rangle_{\vec{r}, t} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A_{\lambda, \mu}, H] \rangle_{\vec{r}, t} - \Gamma_{\lambda, \mu} (\langle A_{\lambda, \mu} \rangle_{\vec{r}, t} - \langle A_{\lambda, \mu} \rangle_{\vec{r}, t}^0) \quad (55)$$

wobei

$$\rho^0(T) = \frac{e^{-H/kT}}{\text{Tr}\{e^{-H/kT}\}} \quad (56)$$

und $\Gamma_{\lambda\mu}$ die Relaxationsraten sind.

Nehmen wir wie Fedders [10] an, daß Gl. (55) auch für einen beliebigen Kernspin I gültig bleibt, dann erhalten wir mit der Fouriertransformierten

$$\langle A_{\lambda, \mu} \rangle_{\vec{r}, \Omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\Omega t} \langle A_{\lambda, \mu} \rangle_{\vec{r}, t} \quad (57)$$

aus Gl. (55) den Fedders'schen Ansatz

$$(\Omega - i\Gamma_{\lambda, \mu}) \langle A_{\lambda, \mu} \rangle_{\vec{r}, \Omega} = \frac{1}{\hbar} \langle [H, A_{\lambda, \mu}] \rangle_{\vec{r}, \Omega} - i\Gamma_{\lambda, \mu} \langle A_{\lambda, \mu} \rangle_{\vec{r}, \Omega}^0 \quad (58)$$

Für $\lambda \leq 3$, $|\mu| \leq \lambda$ lauten die irreduziblen multiplen Spintensoroperatoren $A_{\lambda, \mu}$ [8]

$$\begin{aligned} A_{0,0} &= 1 \\ A_{1,0} &= \sqrt{3} a_1 I_z, \quad A_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{2}} a_1 I_{\pm} \\ A_{2,0} &= \sqrt{45} a_2 (I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)) \\ A_{2,\pm 1} &= \sqrt{\frac{15}{2}} a_2 [I_{\pm}, I_z]_{\pm}, \quad A_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{2}} a_2 I_{\pm}^2 \\ A_{3,0} &= \sqrt{7} a_3 (5I_z^3 - (3I^2 + 3I - 1)I_z) \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned}
 A_{3, \pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{21}{16}} a_3 (5[I_{\pm}, I_Z^2]_+ - (2I^2 + 2I + 1)I_{\pm}) \\
 A_{3, \pm 2} &= \sqrt{\frac{105}{8}} a_3 [I_{\pm}^2, I_Z]_+ \quad , \quad A_{3, \pm 3} = \mp \sqrt{\frac{35}{4}} a_3 I_{\pm}^3
 \end{aligned} \tag{59}$$

wobei

$$\begin{aligned}
 a_1 &= (I(I+1))^{-1/2} \\
 a_2 &= (I(I+1)(2I-1)(2I+3))^{-1/2} \\
 a_3 &= (I(I+1)(2I-1)(2I+3)(I-1)(I+2))^{-1/2}
 \end{aligned} \tag{60}$$

Anhand der Definition der Multipoloperatoren (59) erkennt man daß der zweite Index μ die Auswahlregel für m festlegt und der Operator $A_{\lambda, \mu}$ deshalb nur zu $\Delta m = \mu$ Kernspinübergängen beitragen kann.

Beschränkt man sich nun auf die lineare Näherung bezüglich $h(\Omega)$, dann folgt im Hochtemperaturfall mit

$$\rho^0(T) = \frac{1}{(2I+1)} (1 - H_0/kT - h(\vec{r}, t)/kT) \tag{61}$$

aus (58)

$$\begin{aligned}
 (\Omega - i\Gamma_{\lambda, \mu}) \langle A_{\lambda, \mu} \rangle_{\vec{r}, \Omega} &= \frac{1}{\hbar} \langle [H_0, A_{\lambda, \mu}] \rangle_{\vec{r}, \Omega} + \frac{1}{kT(2I+1)\hbar} \cdot \\
 &\cdot \text{Tr}\{H_0 [A_{\lambda, \mu}, h(\vec{r}, \Omega)]\} + \frac{i\Gamma_{\lambda, \mu}}{(2I+1)kT} \text{Tr}\{h(\vec{r}, \Omega) A_{\lambda, \mu}\}
 \end{aligned} \tag{62}$$

In der weiteren Diskussion von (62) beschränken wir uns wie P.A. Fedders [10] auf spezielle Kristallorientierungen bei denen nur die Komponente b_x des magnetischen Wechselfeldes und die Komponente V_{xz} des DEFG von Null verschieden sind. Mit

$$b_x(\vec{r}, \Omega) = \hat{b}_x(\vec{r}) f_b(\Omega) \tag{63}$$

und

$$V_{xz}(\vec{r}, \Omega) = \hat{V}_{xz}(\vec{r}) f_e(\Omega) \tag{64}$$

erhalten wir dann

$$h_D(\vec{r}, \Omega) = -\gamma \hbar \hat{b}_x(\vec{r}) I_x f_b(\Omega) \tag{65}$$

sowie

$$h_Q(\vec{r}, \Omega) = \hat{V}_{xz}(\vec{r}) (Q_1 + Q_{-1}) f_e(\Omega) \quad (66)$$

Dabei kennzeichnen $f_b(\Omega)$ und $f_e(\Omega)$ die Fouriertransformierten der harmonischen Zeitfunktionen von b_x und V_{xz} . Mit den Abkürzungen

$$\omega_{11}(\vec{r}) = -\gamma \hat{b}_x(\vec{r}) \quad (67)$$

$$\omega_{21}(\vec{r}) = \alpha_Q \hat{V}_{xz}(\vec{r}) / \hbar \quad (68)$$

lassen sich mit (59) und (60) sowie (29) die Ausdrücke (65) und (66) auf die Form

$$h_D(\vec{r}, \Omega) = \frac{\hbar \omega_{11}(\vec{r})}{\sqrt{6} a_1} (A_{1,-1} - A_{1,1}) f_b(\Omega) \quad (69)$$

und

$$h_Q(\vec{r}, \Omega) = \frac{\hbar \omega_{21}(\vec{r})}{\sqrt{30} a_2} (A_{2,-1} - A_{2,1}) f_e(\Omega) \quad (70)$$

bringen.

Für $a_D = 0$ und H_0 aus (13) sowie $h(\vec{r}, \Omega) = h_D(\vec{r}, \Omega) + h_Q(\vec{r}, \Omega)$ ergibt sich dann für die einzelnen Summanden aus (62) für $\mu = \pm 1$ (das heißt $|\Delta m| = 1$ Kernspinübergänge)

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \langle [H_0, A_{\lambda, \pm 1}] \rangle_{\vec{r}, \Omega} &= \mp \omega_0 \langle A_{\lambda, \pm 1} \rangle_{\vec{r}, \Omega} \pm a_Q D(\lambda, 1) \langle A_{\lambda-1, \pm 1} \rangle_{\vec{r}, \Omega} \\ &\quad \pm a_Q D(\lambda+1, 1) \langle A_{\lambda+1, \pm 1} \rangle_{\vec{r}, \Omega} \end{aligned} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT(2I+1)\hbar} \text{Tr}\{H_0 [A_{\lambda, \pm 1}, h(\vec{r}, \Omega)]\} &= \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\omega_0 \hbar \omega_{11}(\vec{r})}{\sqrt{6} a_1} \delta_{\lambda, 1} \right. \\ &\quad - \frac{a_Q \hbar \omega_{11}(\vec{r}) D(2, 1)}{\sqrt{6} a_1} \delta_{\lambda, 2} - \frac{a_Q \hbar \omega_{11}(\vec{r}) D(1, 1)}{\sqrt{6} a_1} \delta_{\lambda, 0} \\ &\quad + \frac{\omega_0 \hbar \omega_{21}(\vec{r})}{\sqrt{30} a_2} \delta_{\lambda, 2} - \frac{a_Q \hbar \omega_{21}(\vec{r}) D(3, 1)}{\sqrt{30} a_2} \delta_{\lambda, 3} \\ &\quad \left. - \frac{a_Q \hbar \omega_{21}(\vec{r}) D(2, 1)}{\sqrt{30} a_2} \delta_{\lambda, 1} \right\} \end{aligned} \quad (72)$$

und mit der Symmetrieeigenschaft [8]: $\Gamma_{\lambda, \mu} = \Gamma_{\lambda, -\mu}$

$$\frac{i\Gamma_{\lambda, \pm 1}}{(2I+1)kT} \text{Tr} \{h(\vec{r}, \Omega) A_{\lambda, \pm 1}\} = \mp i \frac{\Gamma_{1,1} \hbar \omega_{11}(\vec{r})}{kT \sqrt{6} a_1} \delta_{\lambda,1} \mp \frac{\Gamma_{2,1} \hbar \omega_{21}(\vec{r})}{kT \sqrt{30} a_2} \delta_{\lambda,2} \quad (73)$$

wobei

$$D(2,1) = \frac{a_1}{\sqrt{5} a_2} \quad \text{sowie} \quad D(3,1) = \frac{4}{\sqrt{35}} \frac{a_2}{a_3} \quad (74)$$

den Gleichungen (7), (11a-c) und (A2) aus [10] entnommen wurden.

1.2.1 Dipolare Anregung

Im Falle dipolarer Anregung wird $\hat{h}(\Omega) = \hat{h}_D(\Omega)$ und damit nach (2) mit $\rho_s c_a^2 \int_{V_s} d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2 = E_a [f_e(\Omega)]^2$ für die im Experiment beob-

achtete Größe

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = \frac{-\text{Tr} \{ \hat{\rho}(\Omega) \hat{h}_D(\Omega) \}}{E_a [f_e(\Omega)]^2} \quad , \quad (75)$$

bzw. in der Einteilchen-Näherung

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = - \frac{N}{V_s} \int_{V_s} d^3\vec{r} \int_{-\infty}^{\infty} da_D \int_{-\infty}^{\infty} da_Q g_D(a_D) g_Q(a_Q) \frac{\text{Tr} \{ \rho(\Omega) h_D(\vec{r}, \Omega) \}}{E_a [f_e(\Omega)]^2} \quad (76)$$

wobei E_a die akustische Energie und N/V_s die Anzahldichte der Kerne sind. Mit (69), (52) und (57) wird

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = \frac{N}{V_s V_s} \int_{V_s} d^3\vec{r} \frac{\hbar \omega_{11}(\vec{r})}{\sqrt{6} a_1 E_a} \left(\frac{f_b(\Omega)}{f_e(\Omega)} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} da_D \int_{-\infty}^{\infty} da_Q g_D(a_D) g_Q(a_Q) \cdot \left\{ \frac{\langle A_{1,1} \rangle_{\vec{r}, \Omega} - \langle A_{1,-1} \rangle_{\vec{r}, \Omega}}{f_b(\Omega)} \right\} \quad (77)$$

Unter Verwendung der von Fedders definierten Suszeptibilitäten

$$\tilde{\chi}_{1,\pm 1}(\vec{r}, \Omega) = \frac{\sqrt{6} a_1 kT}{\hbar \omega_{11}(\vec{r})} \frac{\langle A_{1,\pm 1} \rangle_{\vec{r}, \Omega}}{f_b(\Omega)} \quad (78)$$

und

$$\chi_{1,\pm 1}(\vec{r}, \Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} da_D \int_{-\infty}^{\infty} da_Q g_D(a_D) g_Q(a_Q) \tilde{\chi}_{1,\pm 1}(\Omega) \quad (79)$$

folgt dann aus (77)

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = \frac{N}{V_s} \int d^3\vec{r} \frac{\hbar^2 \omega_{11}^2(\vec{r})}{6a_1^2 E_a kT} \left(\frac{f_b(\Omega)}{f_e(\Omega)} \right)^2 \{ \chi_{1,1}(\Omega) - \chi_{1,-1}(\Omega) \} \quad (80)$$

Im Gegensatz zur Auffassung von Fedders trägt zum akustischen (ebenso wie zum magnetischen) Resonanzsignal nicht allein $\chi_{1,1}$, sondern ebenso $\chi_{1,-1}$ bei. Die wesentliche Konsequenz aus (80) ist, daß im Gegensatz zu $\chi_{1,\pm 1}$ die Größe χ_{NAR} invariant gegenüber dem Vorzeichen des gyromagnetischen Verhältnisses γ ist. Mit der Bestimmungsgleichung (62) für $\langle A_{1,\pm 1} \rangle_{\vec{r}, \Omega}$ und der Definitionsgleichung (78) folgt dann mit (71), (72), (73) die Bestimmungsgleichung für $\tilde{\chi}_{1,\pm 1}$

$$\begin{aligned} (\Omega \pm \omega_0 - i\Gamma_{\lambda,1}) \tilde{\chi}_{\lambda,\pm 1} &= \pm \{ a_Q^{D(\lambda,1)} \tilde{\chi}_{\lambda-1,\pm 1} + a_Q^{D(\lambda+1,1)} \tilde{\chi}_{\lambda+1,\pm 1} \\ &+ (\pm \omega_0 - i\Gamma_{\lambda,1}) \delta_{\lambda,1} \mp a_Q^{D(2,1)} \delta_{\lambda,2} \} \end{aligned} \quad (81)$$

Die Lösung des Gleichungssystems (81) liefert nach Mittelung (vgl. (79)), über eine lorentzartige Verteilung der Quadrupolfrequenz a_Q

$$g_Q(a_Q) = \frac{\Delta_Q}{\pi} \frac{1}{(a_Q - a_Q^{(0)})^2 + \Delta_Q^2} \quad (82)$$

und für $g_D(a_D) = \delta(a_D)$ sowie $I = 3/2$ das Fedders-Ergebnis [10

$$\begin{aligned} \chi_{1,\pm 1}(\Omega) \mp 1 &= \mp \left(\frac{\Omega b_2^\pm}{2\Omega_{1,\pm 1}} \right) \left[\frac{1}{b_2^\pm + i\Delta_Q - a_Q^{(0)}} + \frac{1}{b_2^\pm + i\Delta_Q + a_Q^{(0)}} \right] \\ &\mp \left(\frac{\Omega}{5\Omega_4^\pm} \right) \left[2 - \frac{b_2^\pm}{b_2^\pm + i\Delta_Q - a_Q^{(0)}} - \frac{b_2^\pm}{b_2^\pm + i\Delta_Q + a_Q^{(0)}} \right] \end{aligned} \quad (83)$$

Dabei sind

$$\Omega_{\lambda, \pm 1} = \Omega \pm \omega_0 - i\Gamma_{\lambda, 1} \quad (84)$$

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (85)$$

$$b_2^{\pm} = \left(\frac{\Omega_{1, \pm 1} \Omega_{2, \pm 1} \Omega_{3, \pm 1}}{4\Omega_4^{\pm}} \right)^{1/2} \quad (86)$$

$$\Omega_4^{\pm} = 0.4 \Omega_{1, \pm 1} + 0.6 \Omega_{3, \pm 1} \quad (87)$$

Anhand von (83) bis (87) erkennt man, daß in ähnlicher Weise wie in (27), für $\Omega > 0$ und $\gamma > 0$ der Term $\chi_{1, -1}$ bzw. für $\gamma < 0$ der Term $\chi_{1, 1}$ in (80) überwiegt.

Da nach (83) sowohl die mittlere statische Quadrupolfrequenz $a_Q^{(0)}$, als auch die Relaxationszeiten die Linienform wesentlich bestimmen, wird im folgenden, um den Einfluß der Relaxationsparameter unabhängig von einer mittleren statischen Quadrupolaufspaltung zu untersuchen, $a_Q^{(0)} = 0$ gesetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse für den absorptiven Anteil $\chi_{1, 1}''$ sind in Abb. 12 als Funktion von ω_0 über $(\omega + \omega_0)/\Gamma_{1, 1}$ für verschiedene Werte der Relaxationsraten $\Gamma_{2, 1}/\Gamma_{1, 1}$ dargestellt, wobei $1/\Gamma_{1, 1}$ der transversalen Relaxationszeit T_2 entspricht. Für $\Gamma_{2, 1}/\Gamma_{1, 1} \ll 1$ tritt demnach in der dipolaren Absorptionskurve ein ausgeprägtes, scharfes Minimum (dip) auf, das für $\Gamma_{2, 1}/\Gamma_{1, 1} \gtrsim 0.5$ verschwindet. Da jedoch fast immer $\Gamma_{1, 1} < \Gamma_{2, 1} < \Gamma_{3, 1}$ erfüllt ist [10], sollten Relaxationseffekte im dipolaren Absorptionssignal zu keiner ungewöhnlichen Linienform führen, sofern Relaxationseffekte und nicht statische Inhomogenitäten für die Linienform bestimmend sind. Es sei abschließend darauf hingewiesen, daß das beobachtete dipolare NAR-Signal infolge des Parameters β wesentlich von der Form von $\chi_{1, 1}''$ abweichen kann, da $(f_b(\Omega)/f_e(\Omega))^2 = (1+i\beta)/(1-i\beta)$ nach (80) zu einer Vermischung von $\chi_{1, 1}'$ und $\chi_{1, 1}''$ führt [16].

1.2.2 Quadrupolare Anregung

In diesem Fall wird $\hat{h}(\Omega) = \hat{h}_Q(\Omega)$ und damit nach (2)

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = \frac{-\text{Tr}\{\hat{\rho}(\Omega)\hat{h}_Q(\Omega)\}}{E_a[f_e(\Omega)]^2} \quad (88)$$

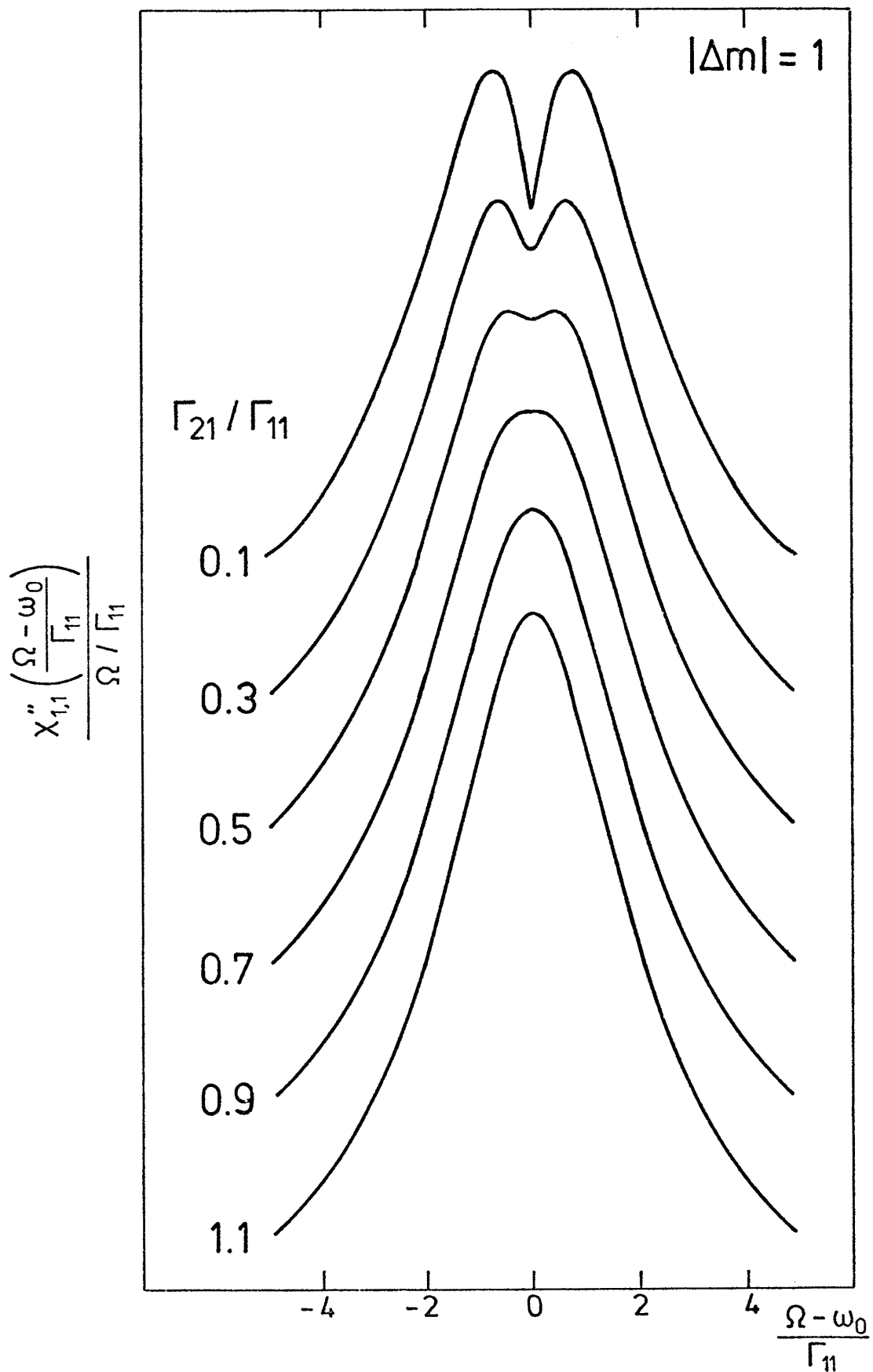


Abb. 12 Absorptiver Anteil der dipolaren Fedders-Suszeptibilität $\chi''_{1,1}$ nach Gl. (83) als Funktion der Resonanzfrequenz $(\Omega - \omega_0) / \Gamma_{11}$ für verschiedene Relaxationsraten $\Gamma_{21} / \Gamma_{11}$.

Mit (52) und (57) wird in der Einteilchennäherung

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = -\frac{N}{V_s} \int_{V_s} d^3\vec{r} \int_{-\infty}^{\infty} da_D \int_{-\infty}^{\infty} da_Q g_D(a_D) g_Q(a_Q) \frac{\text{Tr}\{\rho(\Omega) h_Q(\Omega)\}}{E_a [f_e(\Omega)]^2} \quad (89)$$

und unter Verwendung von (70)

$$\begin{aligned} \chi_{\text{NAR}}(\Omega) &= \frac{N}{V_s} \int_{V_s} d^3\vec{r} \frac{\hbar \omega_{21}(\vec{r})}{\sqrt{30} a_2 E_a} \int_{-\infty}^{\infty} da_D \int_{-\infty}^{\infty} da_Q g_D(a_D) g_Q(a_Q) \cdot \\ &\cdot \left\{ \frac{\langle A_{2,1} \rangle_{\vec{r},\Omega} - \langle A_{2,-1} \rangle_{\vec{r},\Omega}}{f_e(\Omega)} \right\} \end{aligned} \quad (90)$$

Mit der von Fedders für diesen Fall definierten Suszeptibilität

$$\tilde{\chi}_{2,\pm 1}(\Omega) = \frac{\sqrt{30} a_2 kT}{\hbar \omega_{21}(\vec{r})} \frac{\langle A_{2,\pm 1} \rangle_{\vec{r},\Omega}}{f_e(\Omega)} \quad (91)$$

folgt dann mit

$$\chi_{2,\pm 1}(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} da_D \int_{-\infty}^{\infty} da_Q g_D(a_D) g_Q(a_Q) \tilde{\chi}_{2,\pm 1}(\Omega) \quad (92)$$

aus (90)

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = \frac{N}{V_s} \int_{V_s} d^3\vec{r} \frac{\hbar^2 \omega_{21}^2(\vec{r})}{30 a_2^2 E_a kT} \{\chi_{2,1} - \chi_{2,-1}\}, \quad (93)$$

wobei $\chi_{\text{NAR}}(\Omega)$ im Gegensatz zu $\chi_{2,\pm 1}$ wieder invariant gegen das Vorzeichen von γ ist. Aus der Bestimmungsgleichung (62) für $\langle A_{2,\pm 1} \rangle_{\vec{r},\Omega}$ und der Definitionsgleichung (91) ergibt sich dann mit (71), (72) und (73) für $\tilde{\chi}_{2,\pm 1}$ das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} (\Omega \pm \omega_0 - i\Gamma_{\lambda,1}) \tilde{\chi}_{\lambda,\pm 1} &= \pm \{ a_Q^{D(\lambda,1)} \tilde{\chi}_{\lambda-1,\pm 1} + a_Q^{D(\lambda+1,1)} \tilde{\chi}_{\lambda+1,\pm 1} \\ &+ (\pm \omega_0 - i\Gamma_{\lambda,1}) \delta_{\lambda,2} \mp a_Q^{D(3,1)} \delta_{\lambda,3} \} \end{aligned} \quad (94)$$

Nach Mittelung über alle Quadrupolfrequenzen a_Q mit der Verteilungsfunktion (82) erhält man dann mit $g_D(a_D) = \delta(a_D)$ und

für $I = 3/2$ das Fedders-Ergebnis [10]:

$$\chi_{2,\pm 1}''(\Omega) \mp 1 = \mp \left(\frac{\Omega b_2^\pm}{2\Omega_{2,\pm 1}} \right) \left[\frac{1}{b_2^\pm + i\Delta_Q - a_Q^{(0)}} + \frac{1}{b_2^\pm + i\Delta_Q + a_Q^{(0)}} \right] \quad (95)$$

Beschränken wir uns wie bei dipolarer Anregung auf den Fall $a_Q^{(0)} = 0$, dann erhält man für den absorptiven Anteil $\chi_{2,\pm 1}''$ die in Abb. 13 und Abb. 14 wiedergegebene Abhängigkeit der Linienform vom Relaxationsparameter Γ_{21}/Γ_{11} . Im Gegensatz zum dipolaren Absorptionssignal bildet sich mit wachsendem Verhältnis Γ_{21}/Γ_{11} ein deutliches Minimum im Zentrum der Linie aus und sollte für den oft realisierten Fall $\Gamma_{11} < \Gamma_{21}$ zu einem beobachtbaren dip im quadrupolaren $|\Delta m| = 1$ Absorptionssignal führen, sofern Relaxationsprozesse dominant sind (siehe z.B. wasserstoffdotierte Proben [11]). Da bei NAR-Experimenten üblicherweise das differenzierte Absorptionssignal $\partial\chi_{\text{NAR}}''/\partial B_0$ beobachtet wird, sind in Abb. 14 auch die differenzierten Absorptionskurven dargestellt. In Abb. 15 sind die Ergebnisse von Abschnitt 1.2.1 und 1.2.2 für $\chi_{1,1}''$ und $\chi_{2,1}''$ zusammengestellt, aus denen deutlich das bezüglich Γ_{21}/Γ_{11} unterschiedliche Verhalten hervortritt. Obgleich die Fedders'sche Theorie bei der Interpretation der NAR-Ergebnisse in Metall-Wasserstoffsystemen erfolgreich angewendet wurde [11], darf nicht übersehen werden, daß in einer überwiegenden Zahl von NAR-Experimenten die beobachtete Linienform weniger durch Relaxationsprozesse als durch Inhomogenitäten bestimmt wird und darüberhinaus die Fedders'schen Resultate nur unter sehr speziellen Annahmen (wie z.B. nur ein Anregungsmechanismus, spezielle Orientierungen des Kristalls im Magnetfeld, ferner Relaxation nur über fluktuierende Feldgradienten) gelten. So werden z.B. Interferenzeffekte überhaupt nicht berücksichtigt, obgleich deren Einfluß drastische Auswirkungen auf die zu erwartende Linienform haben kann, wie in Abschnitt 1.1.4 gezeigt wurde. Ferner ist hervorzuheben, daß die Fedders'schen Resultate auch für $a_Q^{(0)} = 0$ notwendigerweise in der untersuchten Probe eine statische Feldgradientenverteilung (um $(V_{zz}) = 0$, $\Delta_Q \neq 0$) mit nicht verschwindender Breite voraussetzen.

Daher ist es schwierig, anhand experimentell gefundener Linienformen zu entscheiden, ob hierfür

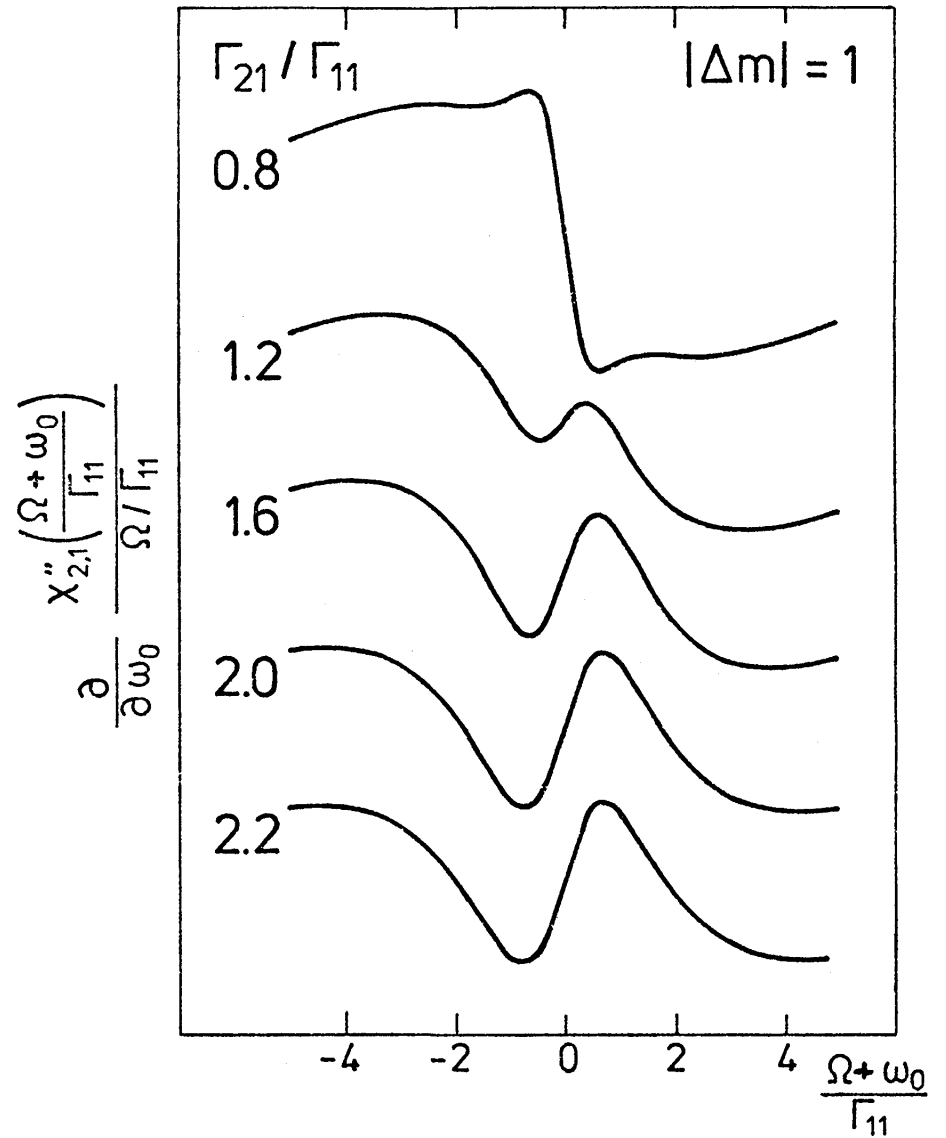
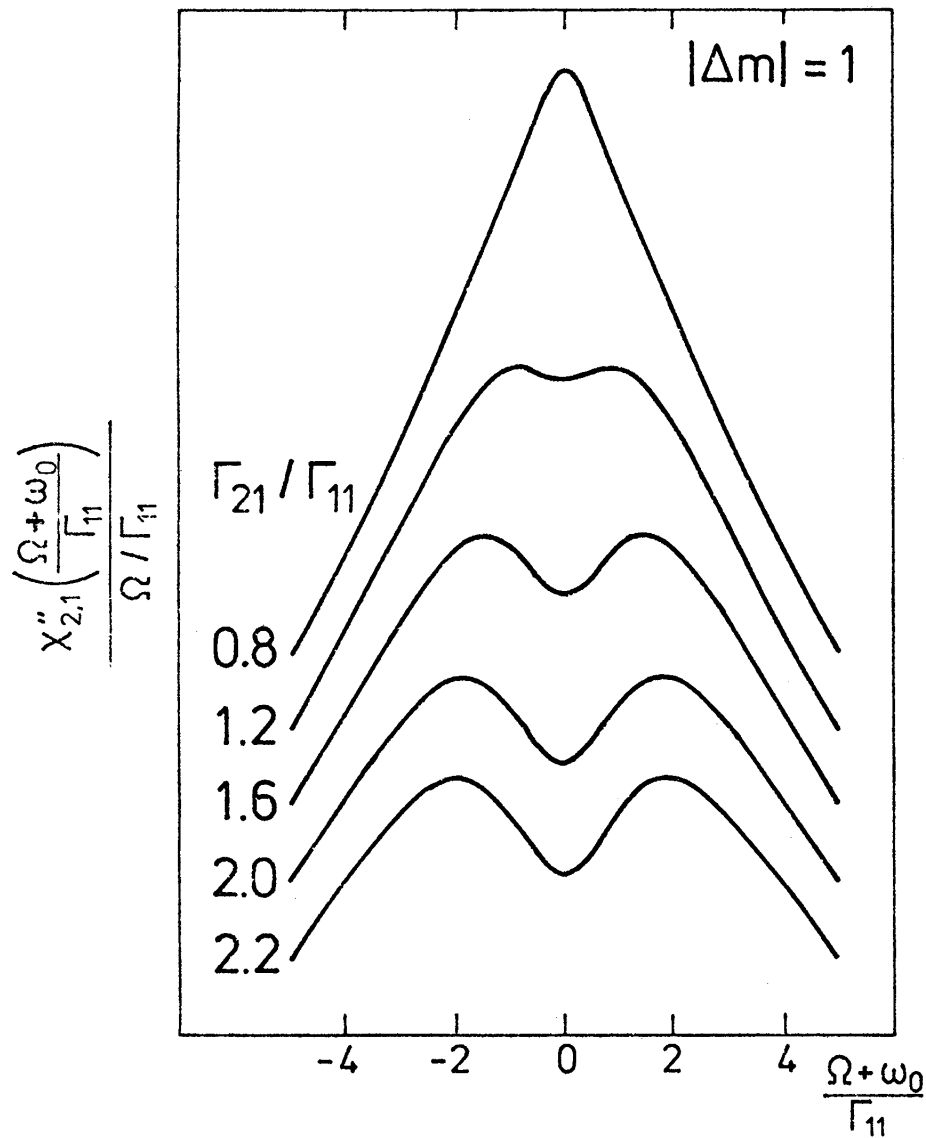


Abb. 13 / Abb. 14 Absorptiver Anteil der quadrupolaren Fedders-Suszeptibilität $\chi_{2,1}$ nach Gl. (95) als Funktion der Resonanzfrequenz $(\Omega + \omega_0)/\Gamma_{11}$ für verschiedene Relaxationsraten Γ_{21}/Γ_{11} sowie die entsprechende differenzierte Linienform.

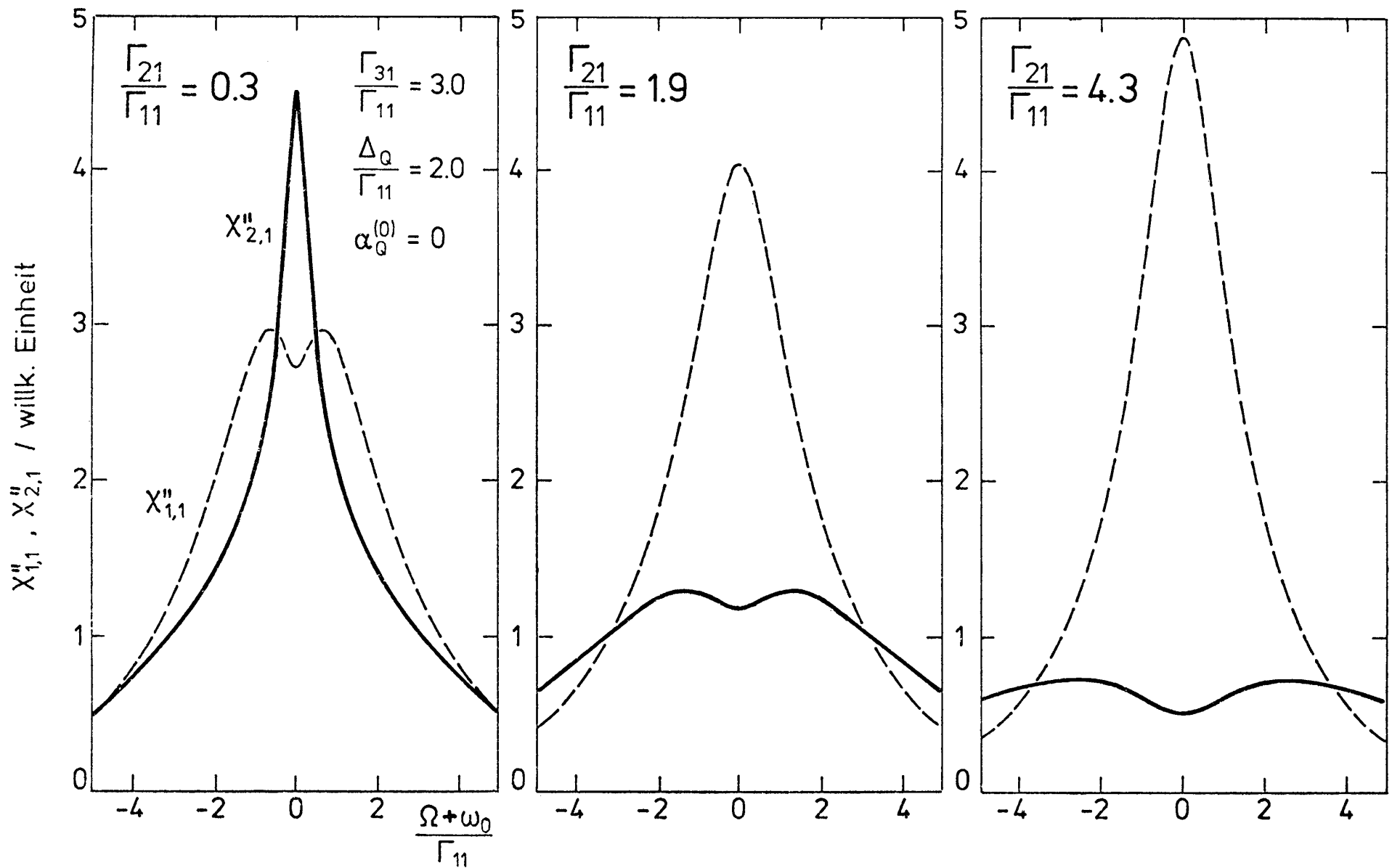


Abb. 15 Vergleichende Darstellung des unterschiedlichen Verhaltens von $\chi''_{1,1}$ und $\chi''_{2,1}$ bezüglich des Relaxationsparameters Γ_{21}/Γ_{11} .

überwiegend Relaxationsprozesse oder statische Inhomogenitäten verantwortlich sind.

Im Gegensatz zu Crossrelaxationseffekten sollte allerdings der Einfluß eines mittleren statischen Feldgradienten auf die Signalform stark von der Orientierung der Probe im äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 abhängen [9,23].

Zur experimentellen Überprüfung der in Abschnitt 1.1 und 1.2 gefundenen Resultate sowie zur Untersuchung möglicher Interferenzeffekte bietet sich Niob (^{93}Nb) als geeignete Substanz an, weil bei NAR-Experimenten an ^{93}Nb ungewöhnliche und teilweise unverstandene Linienformen gefunden wurden [1,2,11,24,25,54] und sich in Niob außerdem leicht Kristallfehler erzeugen lassen, sodaß Verteilungen statischer Feldgradienten eine wesentliche Rolle spielen sollten. Darüberhinaus zeichnet sich ^{93}Nb dadurch aus, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten für $|\Delta m| = 1$ Quadrupol- und Dipolübergänge vergleichbar groß sind, sodaß Interferenzeffekte leicht beobachtbar sein sollten.

2. Apparativer Aufbau und Meßmethoden

2.1 Proben

Zur Messung steht ein zylindrischer Niob-Einkristall zur Verfügung (Hersteller MRC, Reinheit: 99.99%). Der Durchmesser beträgt 12 mm, die Länge 12 mm. Die Zylinderachse stimmt bis auf 4° mit der [110]-Achse überein und die Planparallelität der Endflächen beträgt nach der Bearbeitung mit der Zweischeiben-Läppmaschine $1 \mu/\text{cm}$. Zur Reduzierung der bei der Probenbearbeitung entstandenen Versetzungen und um den im Metall gelösten Wasserstoff zu beseitigen, wurde die Probe im Hochvakuum bei $5 \cdot 10^{-8}$ Torr gegläht (15 Std. bei 1000°C). Als Transducer zur Anregung longitudinaler Schallwellen dienen einseitig vergoldete X-CUT-Quarze und zur Anregung transversaler Schallwellen AC-CUT-Quarze. Die X-CUT-Quarze haben einen Durchmesser von 9.53 mm und im Grundmode eine Resonanzfrequenz von 18 MHz, die AC-CUT-Quarze einen Durchmesser von 8 mm und eine Resonanzfrequenz von 6 MHz. Die Quarze werden mit dem flüssigen Polysulfid LP 33 (Hersteller: THIOKOL) auf eine Endfläche des Einkristalls aufgekittet. Für longitudinalen Schall bei 18 MHz besitzt der akustische Resonator eine Güte von 53000 und für transversalen Schall von 21.4 MHz eine Güte von 23000 bei Zimmertemperatur und $B_0 = 0 \text{ G}$.

Ausgewählte physikalische Eigenschaften von ^{93}Nb

Referenz	physikalische Eigenschaft	Symbol	Wert	Einheit
	Kernspin	I	9/2	
[26]	Massenzahl	a	92.91	
[26]	Kernladung	z	41	
[27]	magnetisches Dipolmoment	μ	6.144	$e\hbar/2M_p C$ M_p : Protonen- masse C: Lichtge- schwindigkeit
[28]	gyromagnetisches Verhältnis	γ	$2\pi \cdot 1.049 \cdot 10^6$	s^{-1}/kG
[29,30,31]	elektrisches Quadrupolmoment	Q	$-(0.20, 0.25, 0.22) \cdot 10^{-28}$	m^2
[30]	magnetisches Oktupolmoment		0	
[26]	Gittertyp		bcc	
[26]	Gitterkonstante		$[3.3, 2.86] \cdot 10^{-10}$	m
[26]	Elektronenkonfiguration		$[\text{Kr}]4d^4 5s^1$	
[27]	Teilchendichte	n_A	$5.56 \cdot 10^{28}$	m^{-3}
[26,27]	Massendichte	ρ_s	$(8.4, 8.58) \cdot 10^3$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

[32]	Schallgeschwindigkeit für $\vec{q} \parallel [110]$	c_a	$\vec{\xi} \parallel [110]; c_a = 5.05 \cdot 10^3$ $\vec{\xi} \parallel [001]; c_a = 1.83 \cdot 10^3$ $\vec{\xi} \parallel [\bar{1}10]; c_a = 2.56 \cdot 10^3$	$m \cdot s^{-1}$ $m \cdot s^{-1}$ $m \cdot s^{-1}$
	(Polarisationsvektor	$\vec{\xi}$)		
	(Wellenvektor	\vec{q})		
[33]	Asymmetrieparameter für $\vec{q} \parallel [110], \omega/2\pi = 20\text{MHz}$	β	$\vec{\xi} \parallel [110]; \beta(T=77\text{K}) = 0.116, \beta(T=300\text{K}) = 0.632$ $\vec{\xi} \parallel [001]; \beta(T=77\text{K}) = 0.886, \beta(T=300\text{K}) = 4.81$ $\vec{\xi} \parallel [\bar{1}10]; \beta(T=77\text{K}) = 0.45, \beta(T=300\text{K}) = 2.55$	
[34]	Sternheimer Faktor (interpoliert)	γ_∞	-25	
[35]	Gitterbeitrag zum S-Tensor	$(S_{11} - S_{12})_{\text{latt}}$	$4.4 \cdot 10^{20}$	$V \cdot m^{-2}$
		$\frac{(S_{11} - S_{12})_{\text{latt}}}{(S_{44})_{\text{latt}}}$	-3	
[35]	Experimentelle Werte	$\left(\frac{S_{11} - S_{12}}{S_{44}}\right)_{\text{exp}}$	-0.53	
[2]		$ S_{11} - S_{12} _{\text{exp}}$	$3.6 \cdot 10^{22}$	$V \cdot m^{-2}$
		$ S_{44} _{\text{exp}}$	$6.8 \cdot 10^{22}$	$V \cdot m^{-2}$
[35]	Leitungselektronenbeitrag zum S-Tensor	$(S_{11} - S_{12})'$	$\begin{cases} -48 \cdot 10^{21} \\ 24 \cdot 10^{21} \end{cases}$	$V \cdot m^{-2}$ $V \cdot m^{-2}$
		$(S_{44})'$	$\begin{cases} 71 \cdot 10^{21} \\ -64 \cdot 10^{21} \end{cases}$	$V \cdot m^{-2}$ $V \cdot m^{-2}$

2.2 NAR-Spektrometer

Für die NAR-Untersuchungen wurde ein CW-Spektrometer mit einem Autodyn-Detektor verwendet, der über ein Impedanz-Anpaßnetzwerk induktiv an die Probe gekoppelt ist (vgl. Abb. 16). Zum Nachweis wurde die auch in der NMR übliche Feldmodulationstechnik benutzt. Nach Demodulation der amplitudenmodulierten Hochfrequenzspannung gilt dann für die niederfrequente Signalspannung U_S [45]

$$U_S(t) \sim \eta_a Q_a \left(\frac{\partial}{\partial B} \chi''_{\text{NAR}} \right)_{B_0} \cdot B_{\text{mod}}(t) \quad , \quad (95a)$$

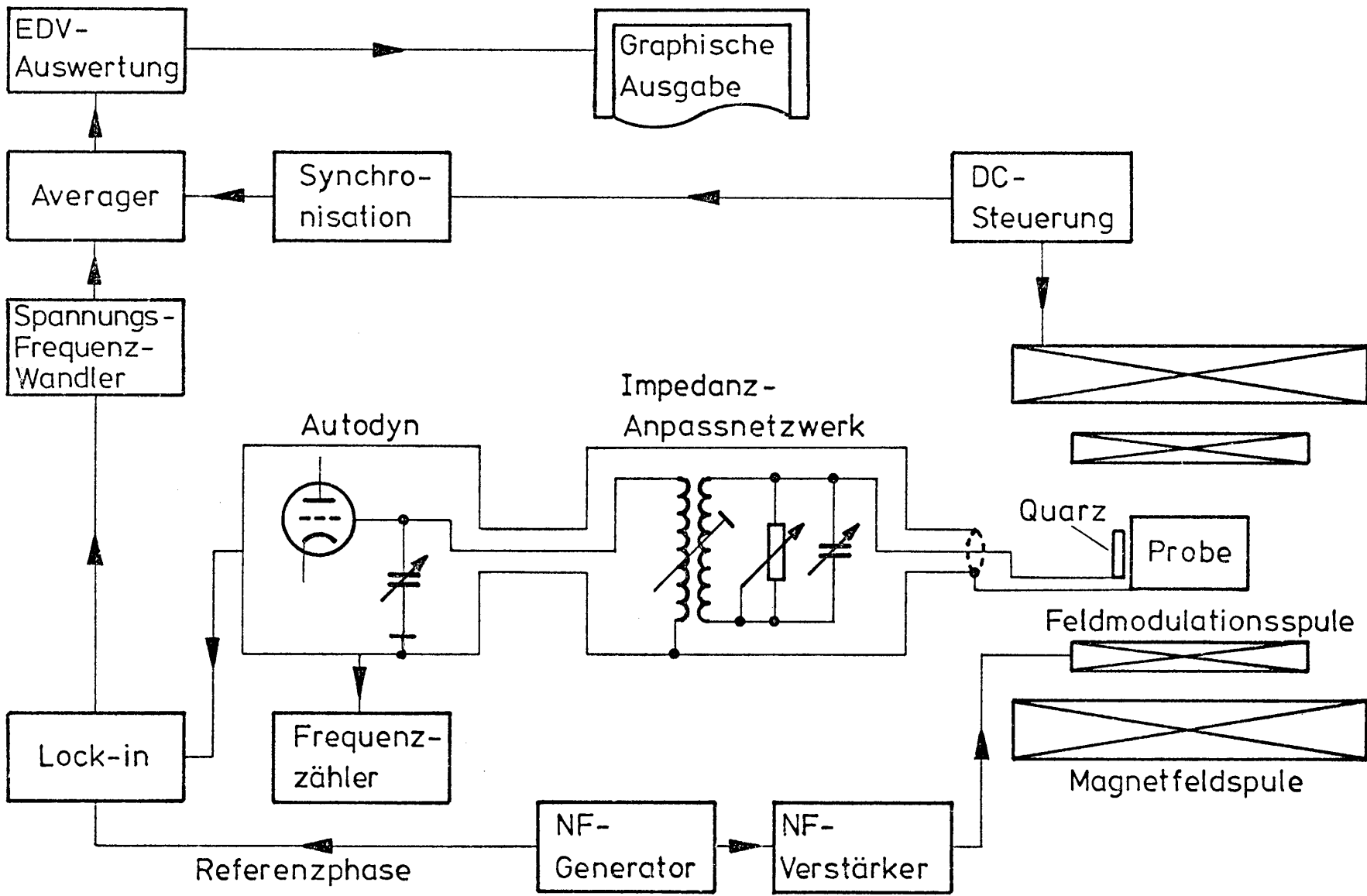
wobei η_a der akustische Füllfaktor, Q_a die akustische Güte des mechanischen Resonators und B_{mod} das Modulationsfeld sind. Nach erneuter (phasenempfindlicher) Gleichrichtung durch einen lock-in-Detektor wird nach einer Spannungs-Frequenz-Umwandlung^{*)} ($\pm 5V$ werden in 0 ... 10 kHz gewandelt) das Signal in einem Averager (Modell NICOLET 1170), der im pulse-count-mode und bezüglich der Kanaldurchlaufzeiten im internen mode betrieben wird, gespeichert. Um sicherzustellen, daß der Start des Averagers stets beim gleichen Magnetfeldwert erfolgt, wird zur Triggerung eine spezielle Schaltung verwendet, die im Anhang E beschrieben ist.

Da zur Aufnahme des Signals das Magnetfeld linear gesweept wird, stellt der Inhalt eines bestimmten Kanals den Mittelwert von $\partial/\partial B \chi''_{\text{NAR}}$ über den während der Kanalöffnungszeit durchlaufenen Magnetfeldbereich dar. Um hieraus bedingte Verfälschungen des Signals klein zu halten, muß die Kanalöffnungszeit klein sein gegen die Zeit, in der die Halbwertsbreite des Signals durchlaufen wird.

Die in dieser Arbeit von ^{93}Nb untersuchten NAR-Signale werden entweder bei einem Feldhub von 250 G mit 512 Kanälen oder bei 100 G mit 256 Kanälen aufgenommen.

Der Kanalabstand entspricht dann im ersten Fall 0.49 G, im zweiten Fall 0.39 G. Bei n-facher Aufnahme des Signals und fester Kanalöffnungszeit nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis mit \sqrt{n} zu. Aus dem gleichen Grund steigt bei der Verwendung des Spannungs-Frequenzwandlers das Signal-Rausch-Verhältnis mit der Wurzel der Verweildauer an.

^{*)} Private Mitteilung der NAR-Gruppe Konstanz



Blockschaltbild des CW-NAR-Spektrometers zur Absorptionsmessung

Um Signalverfälschungen durch die Lock-in-Zeitkonstante τ und die Feldmodulationsamplitude B_{mod} zu vermeiden, wurden τ und B_{mod} so gewählt, daß für die kleinsten noch auflösbaren Linienstrukturen (die bei N_b eine Breite von etwa 5 G besitzen) keine Korrekturen erforderlich werden.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des Averagers besteht darin, daß die aufgenommenen Signale in digitalisierter Form vorliegen und damit unmittelbar für die Auswertung mittels elektronischer Datenverarbeitung zur Verfügung stehen. Um die berechneten Linienformen mit den tatsächlich beobachteten zu vergleichen, wurden durch numerische Parametervariation die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten nach dem Prinzip der "kleinsten Fehlerquadrate" minimalisiert. Der dabei verwendete fit-Algorithmus MINUITS (CERN D506) stand als Bibliotheksprogramm der ZEDAT (Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin) zur Verfügung. Für den Fit wurden die NAR-Suszeptibilitäten zunächst analytisch nach B_0 differenziert und dann die daraus resultierenden Ausdrücke durch Variation der Parameter $a_D^{(0)}$, $a_Q^{(0)}$, Δ_D und Δ_Q an die beobachteten NAR-Signale angepaßt

Da das experimentelle Signal punktweise als Folge der Kanalhalte des Averagers vorliegt, wobei wegen des verwendeten Spannungs-Frequenzwandlers, des Mittelwertsatzes der Integralrechnung und wegen (95a) der Inhalt des i -ten Kanals gegeben ist durch

$$F_{\text{exp}}^{(i)} \sim \frac{\partial}{\partial B} \int_{B_0^{(i)}}^{B_0^{(i-1)}} \chi_{\text{NAR}}'' dB = \left(\frac{\partial}{\partial B_0} \chi_{\text{NAR}}'' \right)_{(i,i-1)} \Delta B_0$$

mit $\Delta B_0 = B_0^{(i)} - B_0^{(i-1)}$, während das berechnete Signal gegeben ist durch

$$F_{\text{theo}}^{(i)} \sim \left(\frac{\partial}{\partial B} \chi_{\text{NAR}}'' (\omega, B, a_D^{(0)}, a_Q^{(0)}, \Delta_D, \Delta_Q) \right)_{\text{theo}}$$

wurde zum quantitativen Vergleich ein Verfahren zur Skalierung verwendet ^{*)}, das im Rahmen eines least-squares-fit den Skalierungsfaktor K so bestimmt, daß gilt

$$\frac{\partial}{\partial K} \sum_i (F_{\text{exp}}^{(i)} - K \cdot F_{\text{theo}}^{(i)})^2 = 0 ,$$

woraus folgt

$$K = \frac{\sum_i F_{\text{exp}}^{(i)} \cdot F_{\text{theo}}^{(i)}}{\sum_j (F_{\text{theo}}^{(j)})^2} .$$

3. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

3.1 Winkelabhängigkeit der NAR-Linienform

Nach den Ergebnissen des Abschnittes 1.1 sollte bei Anregung mit longitudinalem Schall in einer Orientierung für $\vec{q} \perp \vec{B}_0$ nach (39) und (27) reine quadrupolare $|\Delta m| = 1$ NAR-Übergänge und nach (27) und (37) in der Orientierung $\vec{B}_0 \perp [001]$ sowohl Dipol- als auch Quadrupolübergänge induziert werden. Bei $T = 10$ K sind für diese Orientierungen bei den Winkeln, für die nach (27) und (37) maximale Signalintensität für beide Anregungsmechanismen zu erwarten ist, die beobachteten differenzierten NAR-Absorptionssignale sowie das Ergebnis einer einfachen Integration, die die eigentlichen Absorptionskurven liefert, in Abb. 17 und Abb. 18 dargestellt. Während die Struktur der differenzierten Signale beim Quadrupolsignal im Zentrum der eigentlichen Absorptionskurve zu einem einfachen "dip" der Linie führt, äußert sie sich beim gemischten Signal (infolge Überlagerung von Dipol- und Quadrupolübergängen) in einem zusätzlichen "peak". Nimmt man an, daß sowohl der dip als auch der peak durch Aufspaltung infolge eines mittleren statischen Feldgradi-

^{*)} Private Mitteilung E., TRÄNKLE, WE 4 der FU Berlin

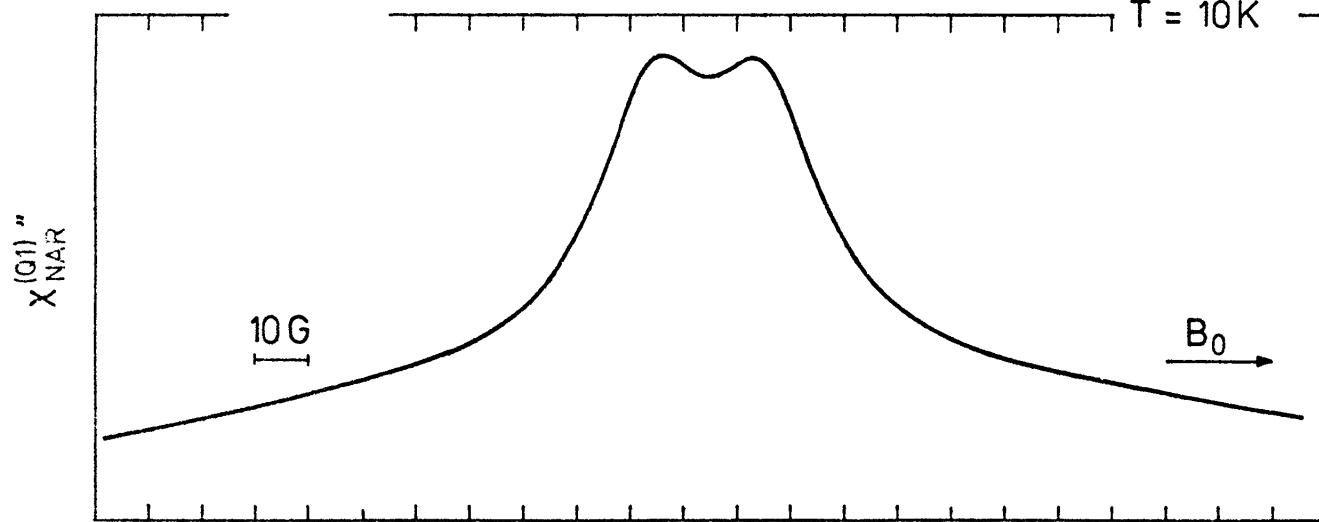
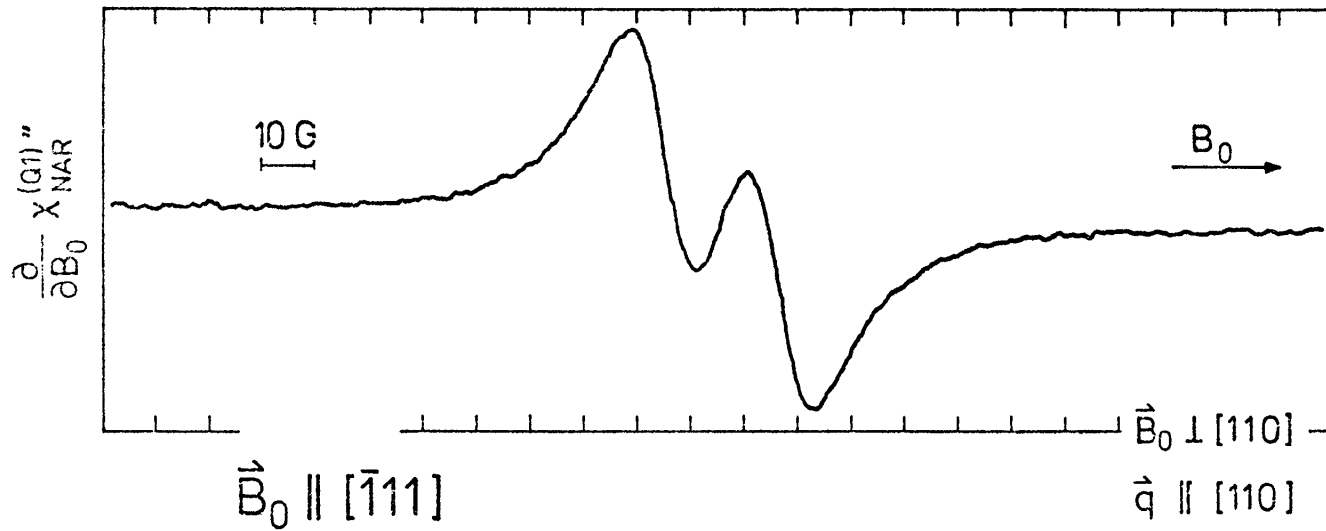


Abb. 17 Gemessenes und integriertes $|\Delta m| = 1$ NAR-Quadrupolsignal. Longitudinaler Schall längs der $[110]$ -Achse, $\omega/2\pi = 18.67$ MHz, $B_0 = 17.78$ kG, Feldmodulationsamplitude $B_{mod} = 1.6$ G, Modulationsfrequenz $\nu_{mod} = 37.5$ Hz, Lock-in Zeitkonstante $\tau = 4$ s, Magnetfeldsweep $\Delta B_0/\Delta t = 10$ G/min. Das Signal wurde mit 512 Kanälen aufgenommen und 8-mal gesweept.

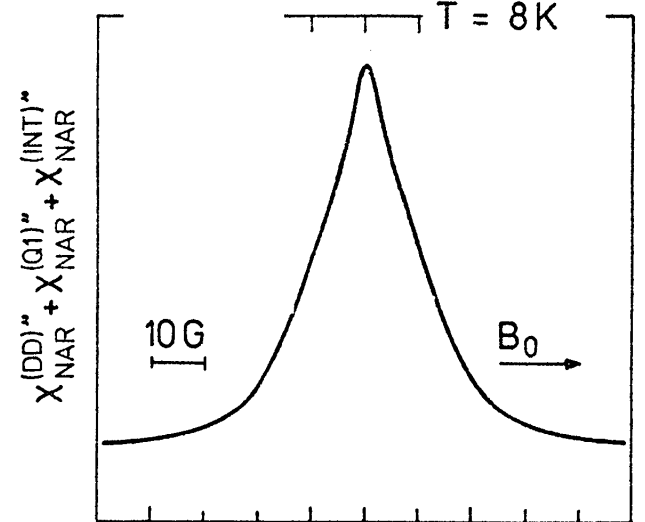
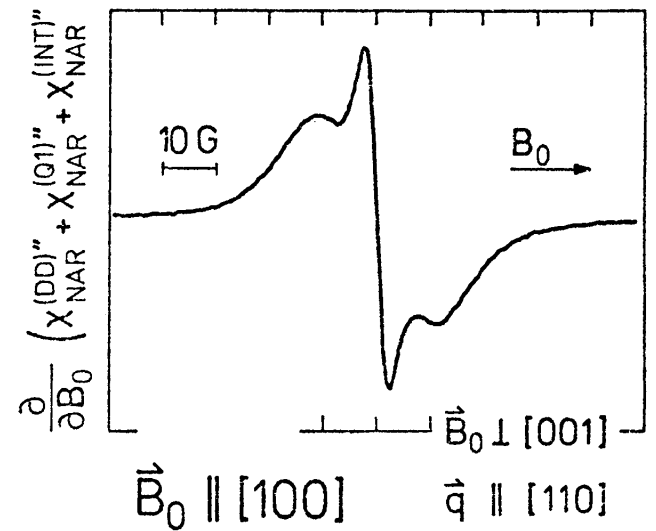


Abb. 18 Gemessenes und integriertes $|\Delta m| = 1$ NAR-Signal bei gleichzeitiger Anregung dipolarer und quadrupolarer Übergänge. Longitudinaler Schall längs der $[110]$ -Achse, $\omega/2\pi = 18.67$ MHz, $B_0 = 17.78$ kG, $B_{mod} = 0.8$ G, $\nu_{mod} = 37.5$ Hz, $\tau = 1.25$ s, $\Delta B_0/\Delta t = 10$ G/min. Das Signal wurde mit 256 Kanälen aufgenommen und 12-mal gesweept.

enten verursacht ist, dann sollte auch eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit dieser zentralen Strukturen zu erwarten sein. Abb. 19 zeigt in der Orientierung $\vec{B}_O \perp [110]$ die Winkelabhängigkeit des reinen Quadrupolsignals und Abb. 20 in der Orientierung $\vec{B}_O \perp [001]$ die Winkelabhängigkeit des gemischten NAR-Signals. Die Serie der Quadrupolsignale wurde mit gleicher Signalverstärkung, während die der gemischten Signale mit veränderlicher Verstärkung so aufgenommen wurde, daß sich gleiche Signalgröße ergab. In Abb. 19 ist daher wegen der Winkelabhängigkeit der Signalintensität (vgl. (37)) für die Winkel zwischen 75° und 105° infolge des Signal-Rauschverhältnisses keine Struktur mehr zu erkennen, in Abb. 20 sind die unterschiedlichen Rauschamplituden eine Folge der unterschiedlich gewählten Verstärkungsgrade.

Auffällig ist, daß die Linienform im Quadrupol-Signal im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Winkelabhängigkeit aufweist, woraus unter der Annahme, daß der dip durch einen mittleren statischen Feldgradienten $(V_{zz})_O$ hervorgerufen wird, folgt, daß sich $(V_{zz})_O$ in der (110)-Ebene nicht ändert. In der dazu senkrechten (001)-Ebene sollten dann, infolge des für Nb zu erwartenden Interferenzbeitrages (vgl. Abb. 7 und Abb. 8), die gemischten NAR-Signale deutlich unsymmetrisch sein. Eine starke Unsymmetrie ist anhand der gemischten Signale in Abb. 20 nicht zu erkennen. Analysiert man jedoch unter Zugrundelegung der Gl. (27), (37) und (45) zusammen mit (34) und (44) die gemischten Signale genauer und wählt man für die Verteilungsfunktionen $g_D(a_D)$ und $g_Q(a_Q)$ Lorentzfunktionen mit $a_Q^{(o)}$ als freiem Parameter, dann gelingt, wie in den Abb. 21 und Abb. 22 bzw. Abb. 23 und Abb. 24 gezeigt, im Rahmen eines least-squares-fit eine Anpassung der berechneten Linienform an die in dieser Orientierung schwach asymmetrischen Signale nur dann, wenn $a_Q^{(o)} \neq 0$ ist, aber der nach (44) und (45) zu erwartende Interferenzbeitrag lediglich mit 3 % berücksichtigt wird. Eine uneingeschränkte Berücksichtigung des Interferenzterms so, wie er nach (44) und (45) zu erwarten ist, ergibt wegen der geringen Unsymmetrie des Signals einen derart kleinen Wert für $a_Q^{(o)}$, daß mit den verwendeten Verteilungsfunktionen die Signalstruktur nicht beschreibbar ist.

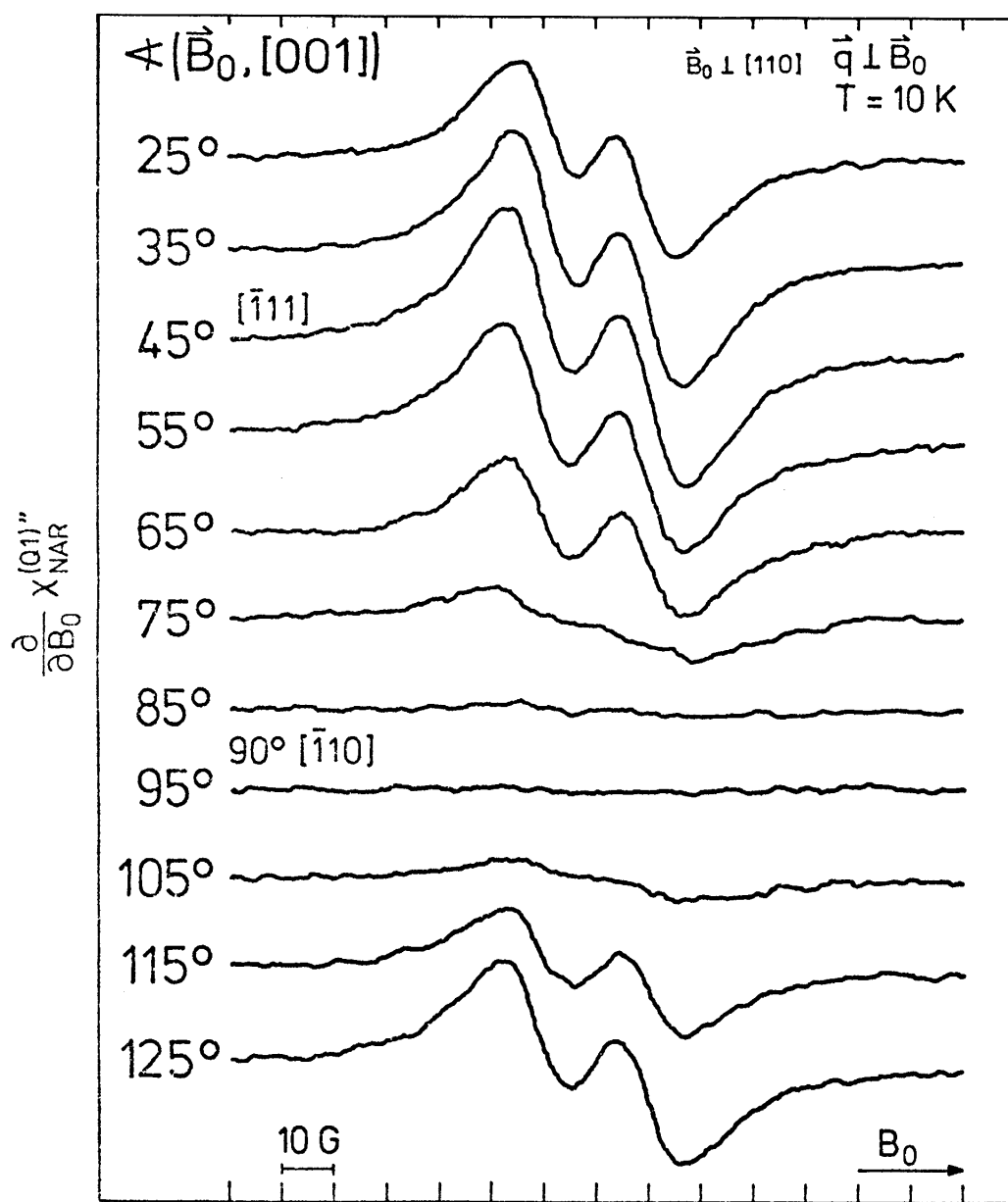


Abb. 19 Winkelabhängigkeit des gemessenen $|\Delta m| = 1$ NAR-Quadrupolsignals. Longitudinaler Schall längs der $[110]$ -Achse, $\omega/2\pi = 18.67$ MHz, $B_0 = 17.78$ kG, $B_{\text{mod}} = 2.4$ G, $\nu_{\text{mod}} = 37.5$ Hz, $\tau = 4$ s, $\Delta B_0/\Delta t = 25$ G/min. Die Signale wurden mit 512 Kanälen aufgenommen und 4- bis 8-mal gesweept.

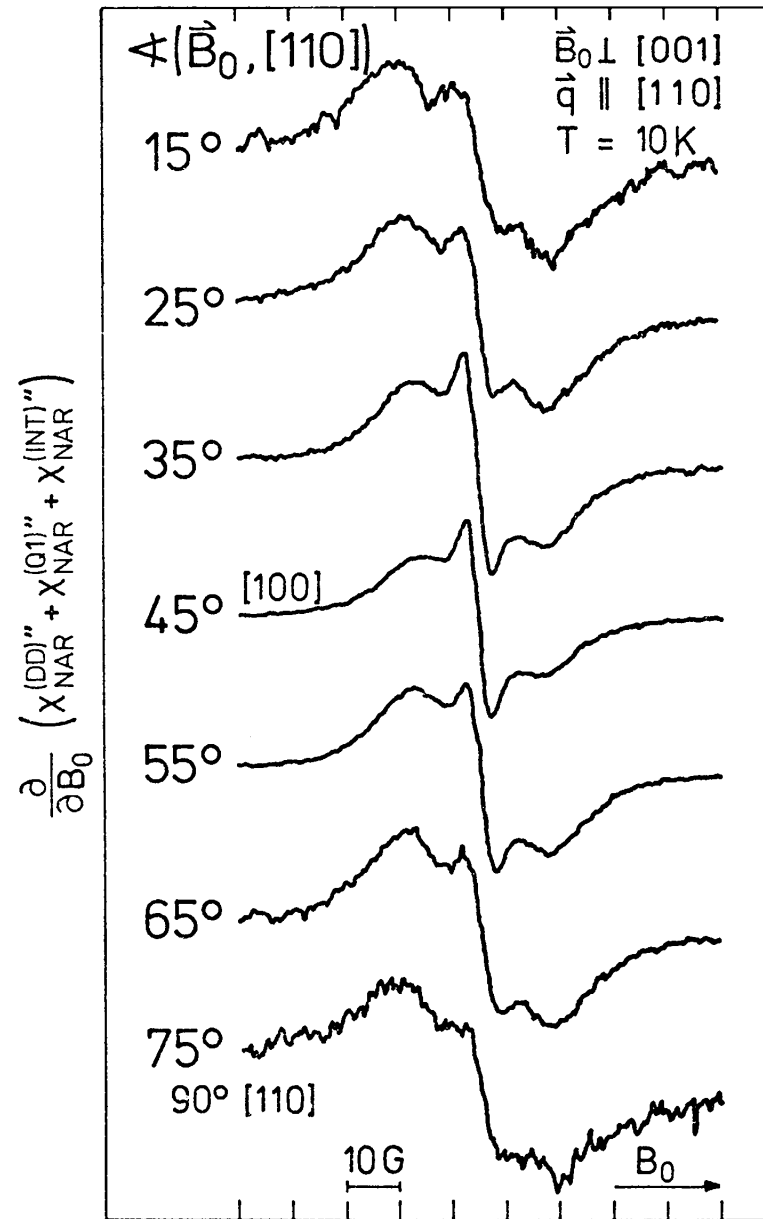


Abb. 20 Winkelabhängigkeit des gemessenen $|\Delta m| = 1$ NAR-Signals bei gleichzeitiger Anregung dipolarer und quadrupolarer Übergänge. Longitudinaler Schall längs der $[110]$ -Achse, $\omega/2\pi = 18.67$ MHz, $B_0 = 17.78$ kG, $B_{\text{mod}} = 0.8$ G, $\nu_{\text{mod}} = 37.5$ Hz, $\tau = 1.25$ s, $\Delta B_0/\Delta t = 10$ G/min, 256 Kanäle, 4- bis 6-mal gesweept.

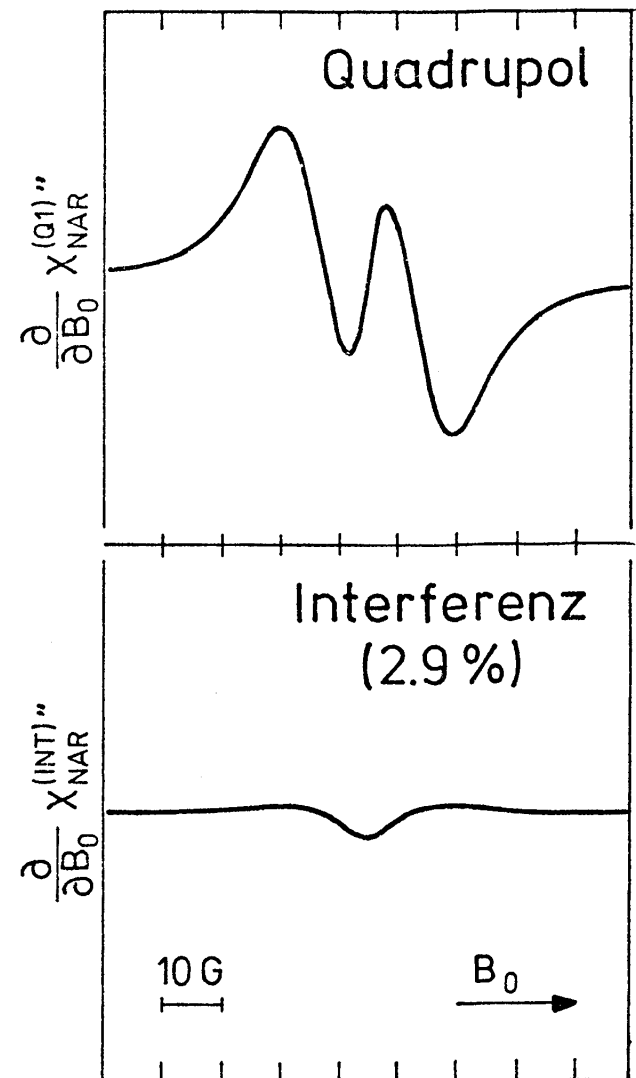
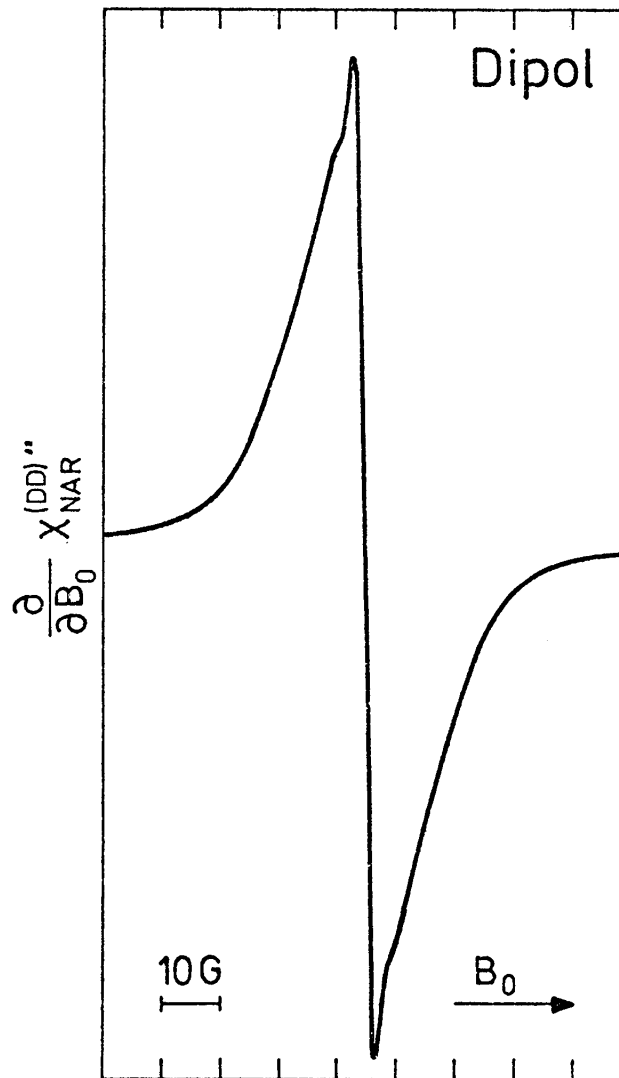
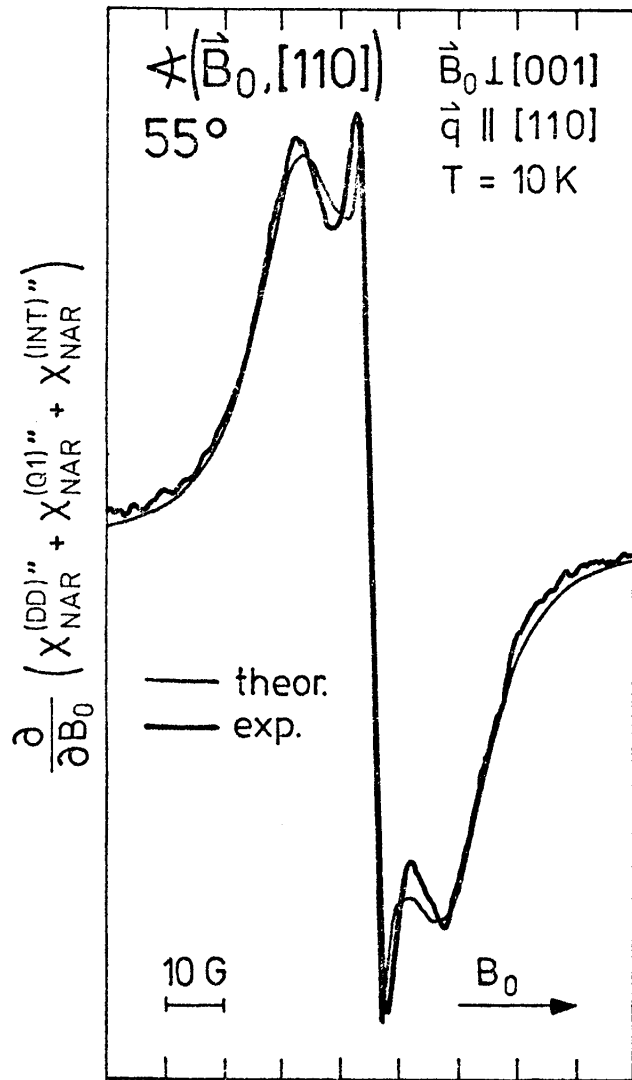


Abb. 21 Gemessenes $|\Delta m| = 1$ NAR-Signal aus Abb. 20 für $\theta = 55^\circ$ und Fit mit Gaußverteilungen sowie $S_{44} < 0$. Fitparameter siehe Abb. 22.

Abb. 22 Dipol-, Quadrupol- und Interferenzbeiträge zur Fitkurve in Abb. 21 nach Gl. (27), (37) und (45). Als Parameter ergeben sich für den Gewichtungsfaktor des Interferenzterms 2.9 % und für die Verteilungsfunktionen g_D , g_Q folgende Bestimmungsstücke: $\Delta_D/2\pi = 3.1$ kHz und $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [0.9, 1.7]$ kHz.

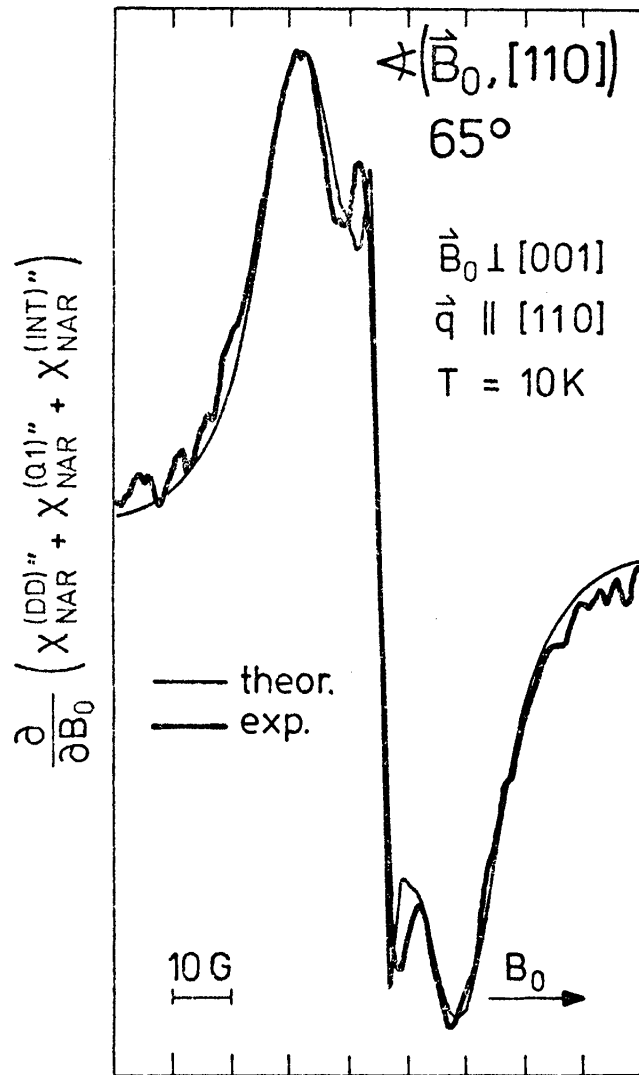


Abb. 23 Gemessenes $|\Delta m| = 1$ NAR-Signal aus Abb. 20 für $\theta = 65^\circ$ und Fit mit Gaußverteilungen sowie $S_{44} < 0$. Fitparameter siehe Abb. 24.

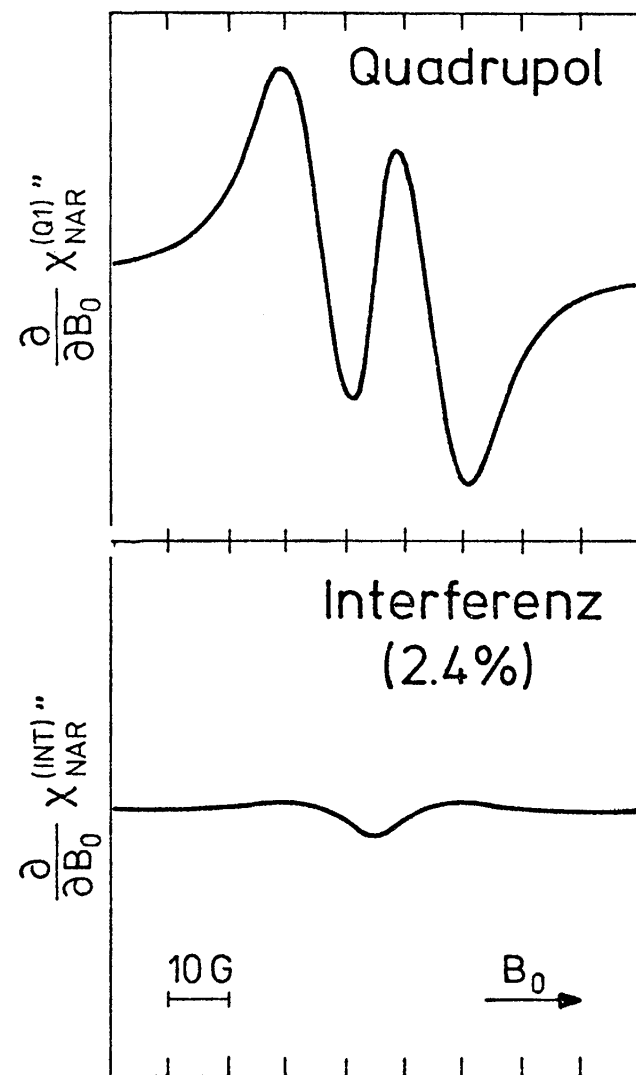
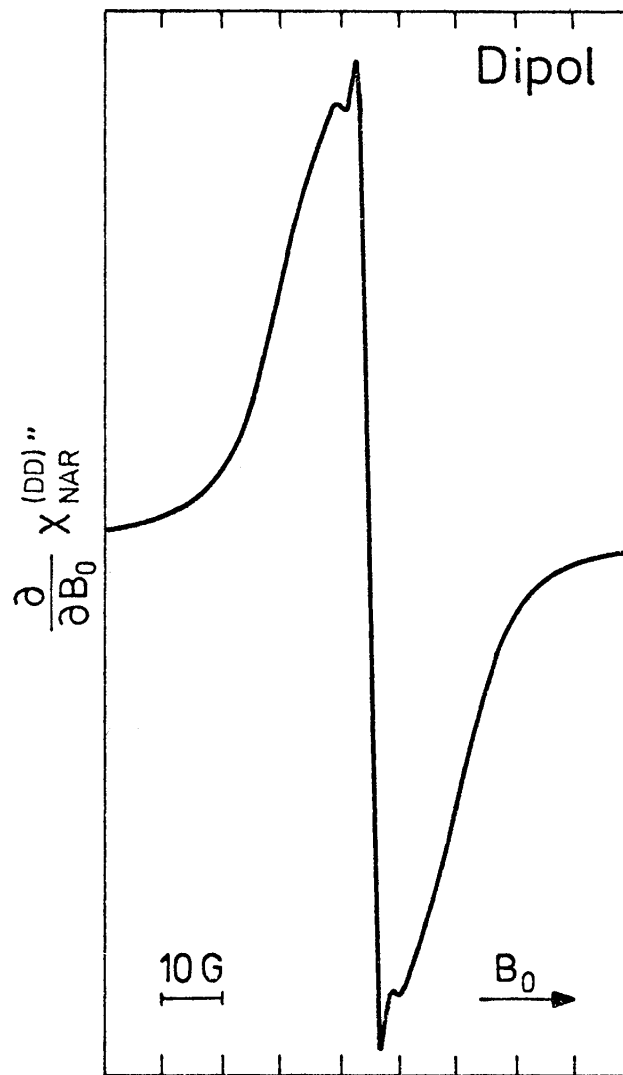


Abb. 24 Dipol-, Quadrupol- und Interferenzbeiträge zur Fitkurve in Abb. 23 nach Gl. (27), (37) und (45). Als Parameter ergeben sich für den Gewichtungsfaktor des Interferenzterms 2.4 % und für die Verteilungsfunktionen g_D, g_Q folgende Bestimmungsstücke: $\Delta_D/2\pi = 3.4$ kHz und $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [0.75, 1.8]$ kHz.

Zum Vergleich ist in Abb. 25 ein Fit mit Lorentzkurven an das reine Quadrupol- $|\Delta m| = 1$ -Signal aus Abb. 17 in der Orientierung $\vec{B}_0 \parallel [\bar{1}11]$ dargestellt, das etwa den gleichen Wert für $a_Q^{(0)}$ liefert, wie die in Abb. 21 dargestellten Fitkurven. Anhand der Abweichungen erkennt man, daß die experimentelle Signalform selbst bei Verwendung lorentzförmiger Verteilungsfunktionen nicht beschreibbar ist, da die Ausläufer des experimentellen Signals noch schwächer abfallen. Ähnliche Abweichungen treten auch beim reinen Dipol-Signal auf (vgl. Abb. 26), bei dem, trotz Verwendung gaußförmiger Verteilungsfunktionen, die experimentelle Kurve in den Ausläufern stärker abfällt als die Fitkurve. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren NMR und NAR-Messungen [2,11,12] bei denen infolge indirekter Pseudo-austauschwechselwirkung die entsprechenden Linienformen weder gauß- noch lorentzförmig sind.

Um festzustellen, ob neben der erwähnten schwachen Unsymmetrie der gemischten Signale der quadrupolare Beitrag, der in dieser Orientierung bei Anwesenheit eines mittleren statischen Feldgradienten stark winkelabhängig sein sollte, eine winkelabhängige Strukturveränderung zeigt, sind in Abb. 27 (unter der Annahme gaußförmiger Verteilungsfunktionen) die aus dem Fit der Signalfolge in Abb. 20 gewonnenen absorptiven quadrupolaren und dipolaren Anteile dargestellt. Wie in der Abb. 21 und 23 gelingt auch hier nur dann ein Fit, wenn der zu erwartende Interferenzbeitrag mit höchstens 3 % berücksichtigt wird. Die Winkelabhängigkeit der sich aus den Fitkurven ergebenden Werte für $a_Q^{(0)}$ und Δ_D^2 sind in Abb. 30 dargestellt. Während Δ_D^2 eine ähnliche Winkelabhängigkeit wie das 2. Moment der entsprechenden NMR-Linie [2,53] zeigt, d.h. in der [100]-Richtung ein Minimum besitzt, ändert sich $a_Q^{(0)}$ im Vergleich zu der erwarteten $(3\cos^2\theta - 1)$ -Abhängigkeit nur unwesentlich, wodurch erneut bestätigt wird, daß die Struktur im $|\Delta m| = 1$ Quadrupol-Signal nicht durch einen mittleren statischen Feldgradienten verursacht sein kann.

3.2 Temperaturabhängigkeit der NAR-Linienformen

In Abb. 31 und Abb. 32 sind für $T = 10$ K und $T = 293$ K jeweils reine $|\Delta m| = 1$ bzw. $|\Delta m| = 2$ Quadrupol-NAR Signale ge-

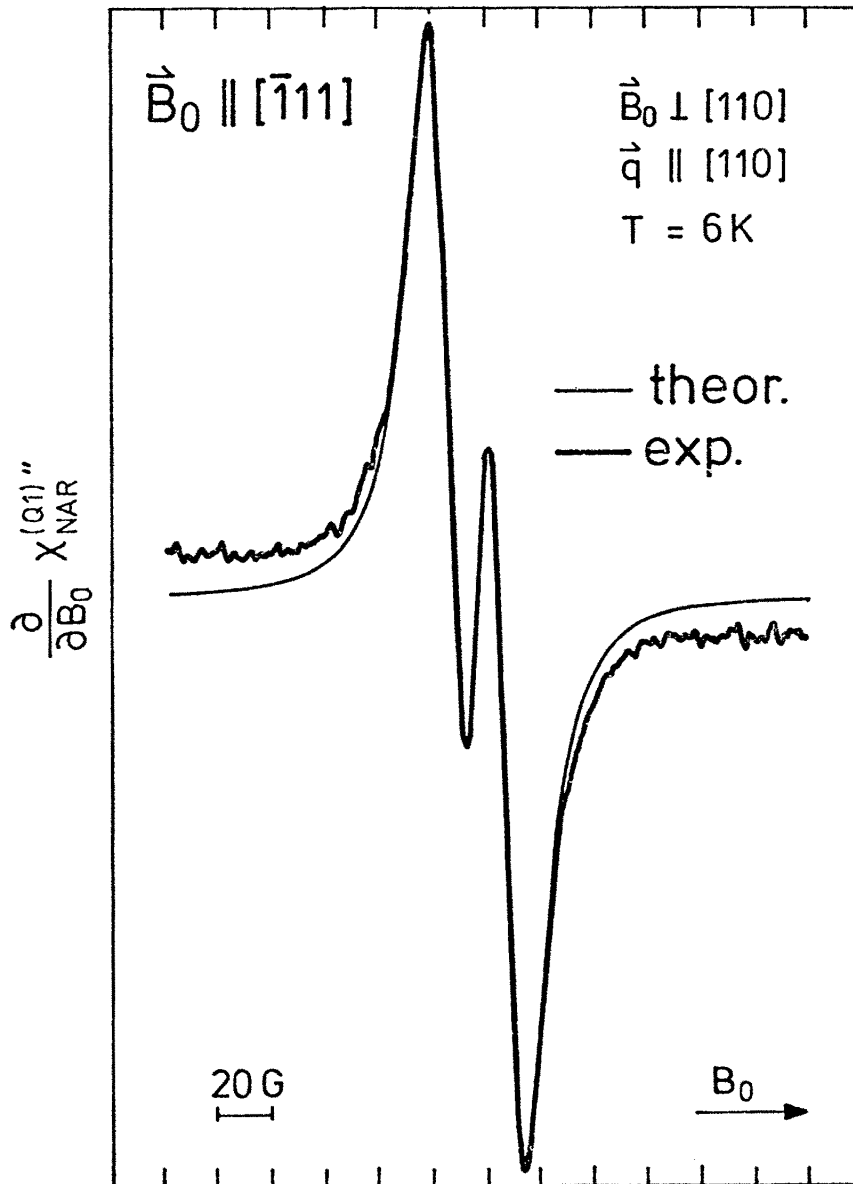


Abb. 25 Fit an das $|\Delta_m| = 1$ NAR-Quadrupol-Signal aus Abb. 17 mit Lorentzverteilungen für g_D , g_Q und den Bestimmungsstücken $\Delta_D/2\pi = 6.3 \text{ kHz}$ sowie $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [0.9, 1.9] \text{ kHz}$.

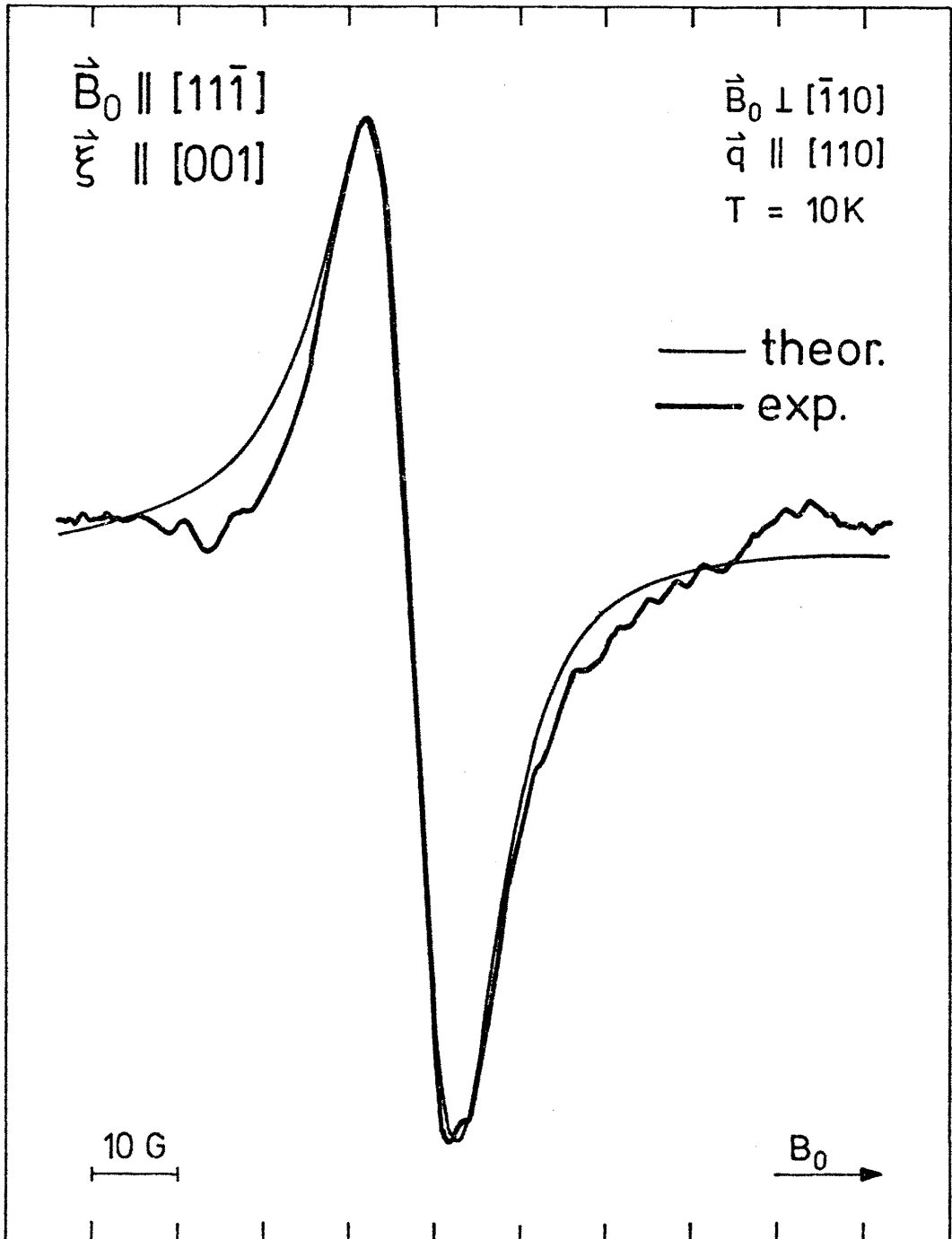


Abb. 26 Gemessenes $|\Delta m| = 1$ NAR-Dipolsignal und Fit nach Gl. (27), wobei für g_D und g_Q Gaußverteilungen mit den Bestimmungsstücken $\Delta_D/2\pi = 4.7$ kHz und $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [3.0, 0.1]$ kHz verwendet wurden. Transversaler Schall längs der $[110]$ -Achse mit Polarisation $\vec{\xi} \parallel [001]$, $\omega/2\pi = 18.34$ MHz, $B_0 = 17.48$ kG, $B_{\text{mod}} = 2.7$ G, $\nu_{\text{mod}} = 37.5$ Hz, $\tau = 12.5$ s, $\Delta B_0/\Delta t = 4$ G/min, 11-mal gesweept, 256 Kanäle.

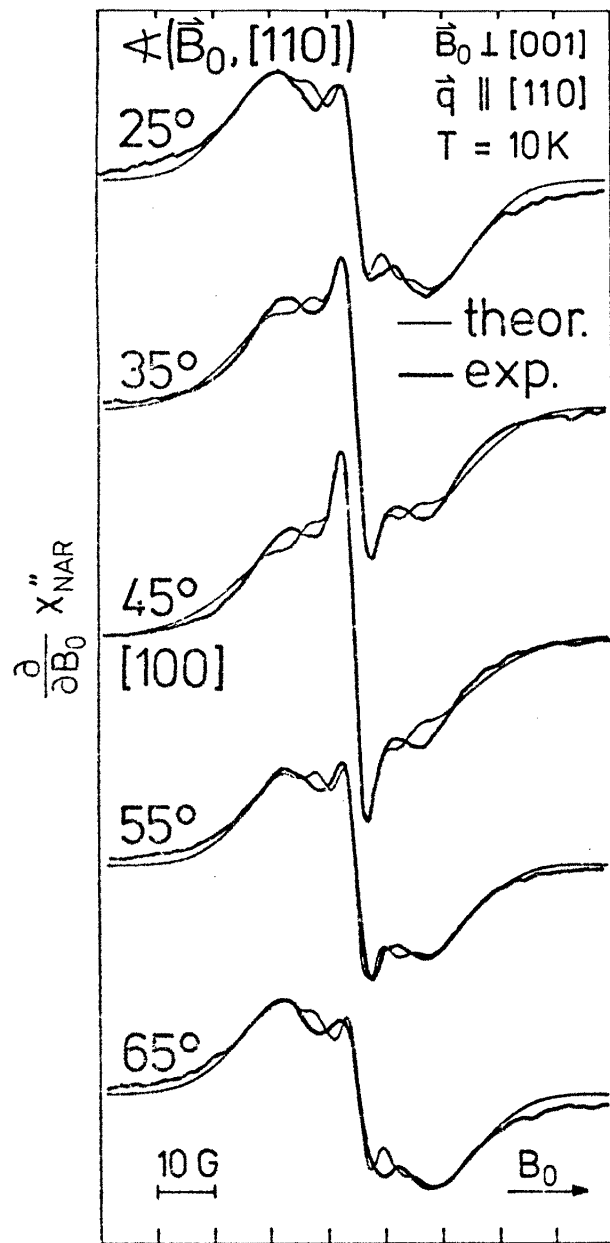


Abb. 27 Fit an die gemessenen $|\Delta m| = 1$ NAR-Signale aus Abb. 20 nach Gl. (27), (37) und (45) mit gaußförmigen Verteilungsfunktionen und Berücksichtigung der Interferenz mit 3%. Fitparameter siehe Abb.

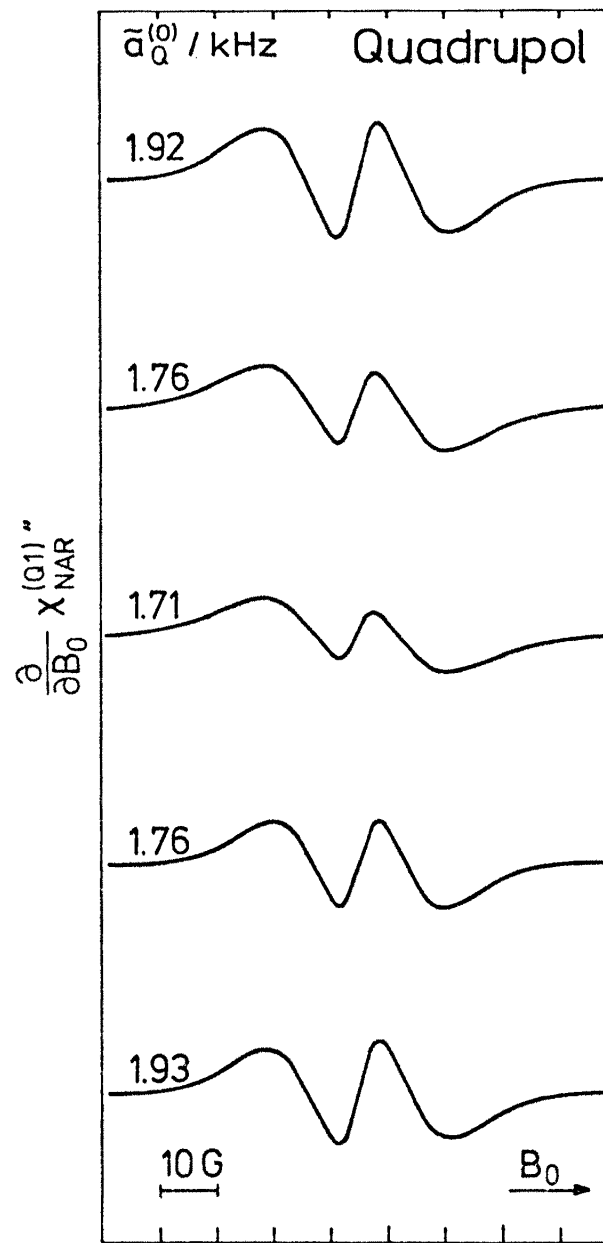


Abb. 28 Quadrupolbeiträge zu den Fitkurven in Abb. 27 mit $\tilde{a}_Q^{(0)} = a_Q^{(0)}/2\pi$. $\Delta_Q/2\pi$ variiert zwischen 0.94 und 1.03 kHz.

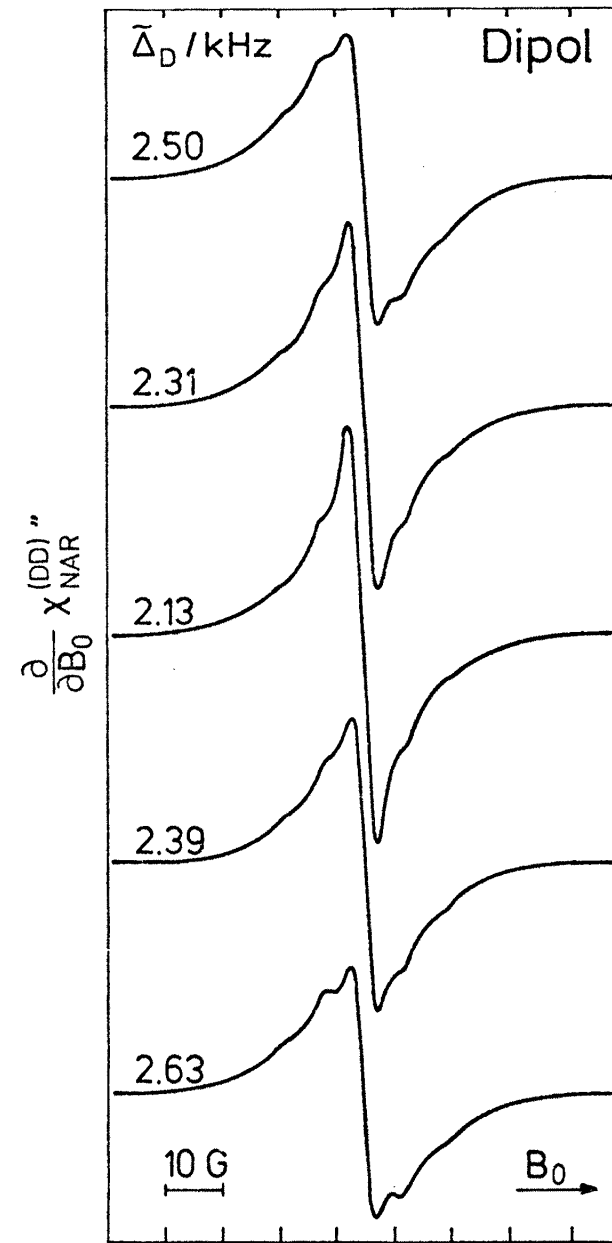


Abb. 29 Dipolbeiträge zu den Fitkurven in Abb. 27 mit $\tilde{\Delta}_D = \Delta_D/2\pi$. Δ_Q wie in Abb. 28.

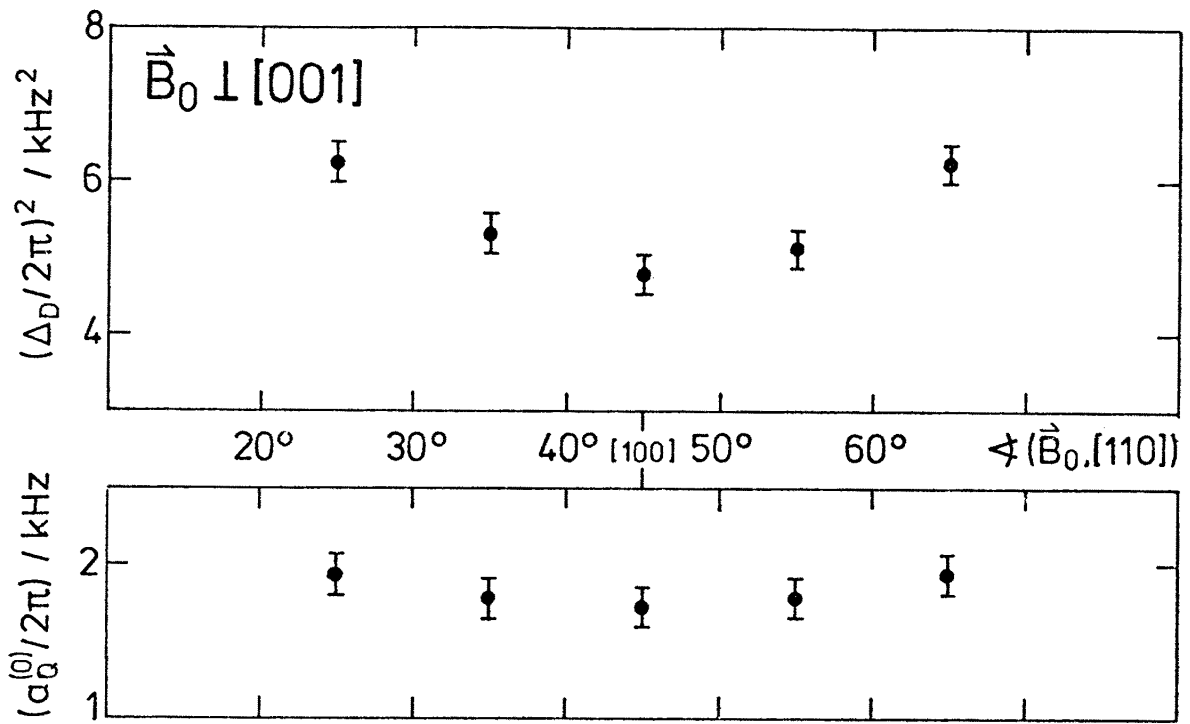


Abb. 30 Winkelabhängigkeit von $a_Q^{(0)}$ und Δ_D^2 nach Abb. 27.

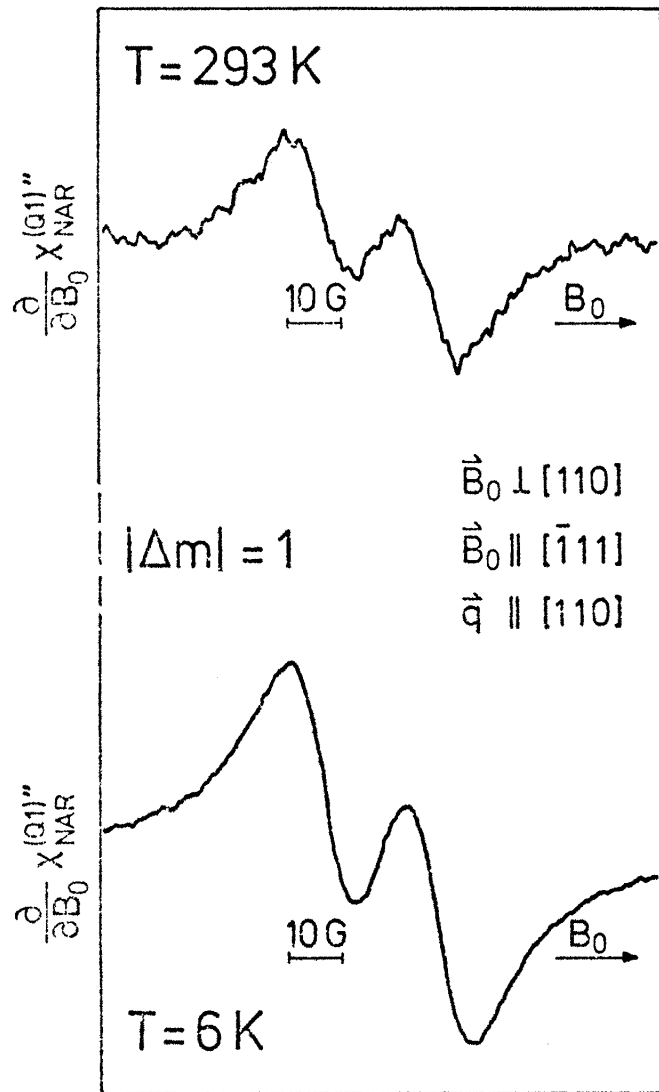


Abb. 31 Temperaturabhängigkeit des gemessenen $|\Delta m| = 1$ Quadrupolsignals für longitudinalen Schall längs der $[110]$ -Achse. Für das Signal bei $T = 293 \text{ K}$ gilt: $\omega/2\pi = 18.45 \text{ MHz}$, $B_0 = 17.57 \text{ kG}$, $B_{\text{mod}} = 3.8 \text{ G}$, $\nu_{\text{mod}} = 37.5 \text{ Hz}$, $\tau = 12.5 \text{ s}$, $\Delta B_0/\Delta t = 4 \text{ G/min}$, 15-mal gesweept, 256 Kanäle.

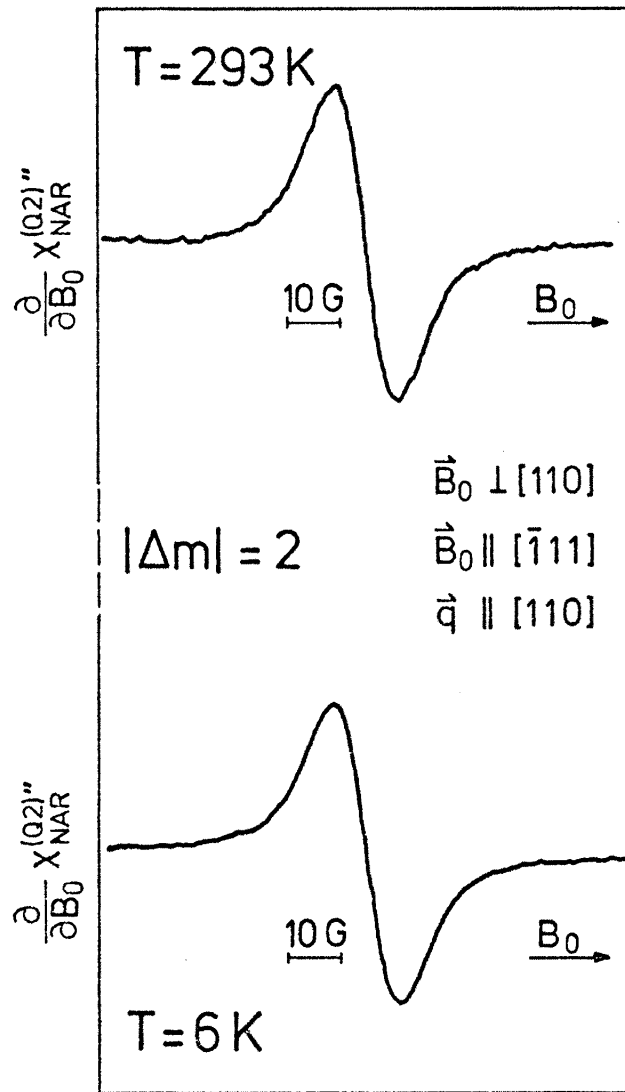


Abb. 32 Temperaturabhängigkeit des gemessenen $|\Delta m| = 2$ Quadrupolsignals für longitudinalen Schall längs der $[110]$ Achse. Für das Signal bei 293 K gilt: $\omega/2\pi = 18.45 \text{ MHz}$, $B_0 = 8.79 \text{ kG}$, $B_{\text{mod}} = 3.8 \text{ G}$, $\nu_{\text{mod}} = 37.5 \text{ Hz}$, $\tau = 4 \text{ s}$, $\Delta B_0/\Delta t = 10 \text{ G/min}$, 80-mal gesweept, 256 Kanäle.

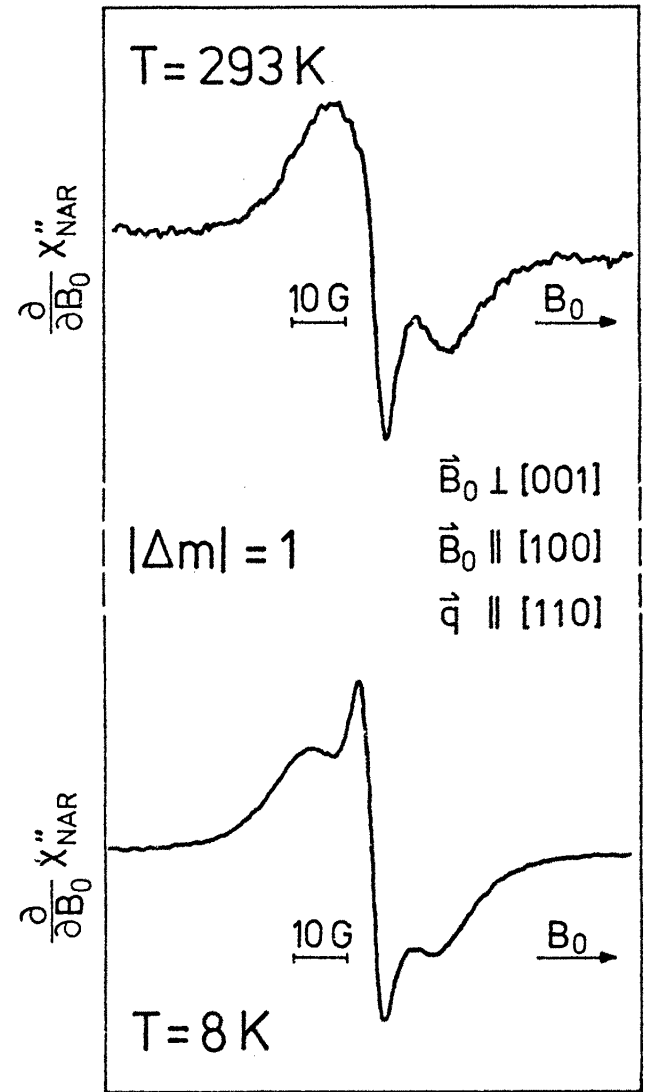


Abb. 33 Temperaturabhängigkeit des gemessenen $|\Delta m| = 1$ NAR-Signals bei gleichzeitiger Anregung dipolarer und quadrupolarer Übergänge für longitudinalen Schall längs der $[110]$ -Achse. Für das Signal bei $T = 293 \text{ K}$ gilt: $\omega/2\pi = 18.24 \text{ MHz}$, $B_0 = 17.38 \text{ kG}$, $B_{\text{mod}} = 1.3 \text{ G}$, $\nu_{\text{mod}} = 37.5 \text{ Hz}$, $\tau = 4 \text{ s}$, $\Delta B_0/\Delta t = 4 \text{ G/min}$, 7-mal gesweept, 256 Kanäle.

zeigt. Zum Vergleich zeigt Abb. 33 bei den gleichen Temperaturen aber einer Orientierung, in der nach (27) und (37) Dipol- und Quadrupolübergänge gleichzeitig induziert werden, das beobachtete, differenzierte Absorptionssignal. Während die Linienform der reinen Quadrupolsignale sich nicht mit der Temperatur ändert und bezüglich des Resonanzentrums, trotz unterschiedlicher Struktur, punktsymmetrisch ist, ändert das aus einer Überlagerung von Dipol- und Quadrupolübergängen hervorgehende, "gemischte Signal", drastisch seine Form mit der Temperatur. Bei tiefer Temperatur besitzt es ebenfalls Punktsymmetrie, die bei Zimmertemperatur nicht mehr vorhanden ist.

Da in Abb. 33 das "gemischte Signal" bei $T = 293$ K starke Ähnlichkeit mit dem berechneten Interferenzsignal von Abb. 7 zeigt und außerdem die $|\Delta m| = 1$ Quadrupolsignale aufgrund ihrer Struktur wie in Abb. 8 aufgespalten zu sein scheinen, liegt zunächst auch hier die Vermutung nahe, daß die Linienformen durch mittlere statische Aufspaltung hervorgerufen werden. Dem widerspricht jedoch die Punktsymmetrie des gemischten Signals bei tiefer Temperatur, da im Falle einer statischen Aufspaltung mit $a_Q^{(0)} \neq 0$ der dann notwendigerweise vorhandene Interferenzbeitrag nicht verträglich mit einem punktsymmetrischen Signal wäre. Folglich gelingt ein Vergleich mit den in Abschnitt 1.1 abgeleiteten Formeln für die Linienform nur, wenn $a_Q^{(0)}$ in der gleichen Größenordnung wie Δ_D bzw. Δ_Q liegt, wie es zur Beschreibung des dips in $|\Delta m| = 1$ Quadrupolsignal notwendig ist, zugleich aber der Interferenzterm und damit $a_Q^{(0)} = 0$ vorausgesetzt wird.

Diese Diskrepanz wird auch durch Abb. 26 und Abb. 38 bestätigt, in der (bei $T = 10$ K und für die gleiche Orientierung des Kristalls bezüglich des äußeren Magnetfeldes \vec{B}_0) das mit longitudinalem Schall erhaltene reine $|\Delta m| = 1$ Quadrupolsignal und das (vgl. (27) und (41)) mit transversalem Schall erhaltene reine Dipolsignal dargestellt sind. Ein quantitativer Fit nach (27), (33) und (34) aus Abschnitt 1.1 für beide Signale ergibt für das Dipolsignal $a_Q^{(0)}/2\pi = 0.14$ kHz und für das Quadrupolsignal

$a_Q^{(0)}/2\pi = 1.9 \text{ kHz}$, sodaß auch hier die Ursache für die Linienform des Quadrupolsignals kein mittlerer statischer Feldgradient sein kann.

Obgleich nach den bisherigen Überlegungen $a_Q^{(0)} = 0$ angenommen werden müßte, sind in Abb. 34 und Abb. 35 sowie Abb. 36 und Abb. 37 für die Orientierung a) (vgl. Gl (37)) und unter Zugrundelegung eines least-squares-fit an die "gemischten" $|\Delta m| = 1$ NAR-Signale von Abb. 33, für $a_Q^{(0)} \neq 0$ aber $\chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})} = 0$ die Beiträge $\partial/\partial B_0 \chi_{\text{NAR}}^{(\text{DD})}$ und $\partial/\partial B_0 \chi_{\text{NAR}}^{(\text{Q1})}$ getrennt dargestellt. Zusätzlich ist der vernachlässigte, aber nach (45) zu erwartende Interferenzbeitrag dargestellt. Obwohl der least-squares-fit vom experimentellen Signal abweicht, kann auch hier - wegen der notwendigen Vernachlässigung des im Vergleich zum Dipol- und Quadrupolbeitrag großen Interferenzterms - geschlossen werden, daß die Linienform der beobachteten Signale nicht durch eine mittlere statische Quadrupolaufspaltung erklärt werden kann und damit im Widerspruch zu den in Abschnitt 1.1 unter Verwendung einfacher Verteilungsfunktionen berechneten Signalformen steht.

In dieser Situation bietet sich die Fedders'sche Theorie an, nach der, wie in Abschnitt 1.2 und Abb. 15 gezeigt wurde, auch ohne mittleren statischen Feldgradienten ein scheinbar aufgespaltenes $|\Delta m| = 1$ NAR-Quadrupol-Signal (Abb. 38) neben einem nicht aufgespaltenen Dipolsignal beobachtet werden kann (vgl. Abb. 25 und Abb. 26). Die Fedders'sche Annahme rein dipolarer bzw. rein quadrupolarer Anregung ist jedoch nur bei den Signalen in Abb. 26 und Abb. 31 erfüllt. Setzt man jedoch den qualitativen Verlauf der (unter der nicht zutreffenden Annahme $a_Q^{(0)} \neq 0$ gewonnenen) Teilsuszeptibilitäten $\partial/\partial B_0 \chi_{\text{NAR}}^{(\text{DD})}$ und $\partial/\partial B_0 \chi_{\text{NAR}}^{(\text{Q1})}$ in Abb. 35 und Abb. 37 als gültig voraus, dann sollte nach der Fedders'schen Theorie die beobachtete Signalform von $\chi_{\text{NAR}}^{(\text{Q1})}$ durch Crossrelaxationseffekte verursacht sein. Überraschend ist jedoch, daß sich sowohl die Struktur des experimentell gefundenen $|\Delta m| = 1$ Quadrupolsignals (vgl. Abb. 31) wie auch der durch Anpassung gefundenen Quadrupolbeiträge (vgl. Abb. 35,37) mit der Temperatur nur unwesentlich ändert, obwohl dies aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten zu erwarten wäre.

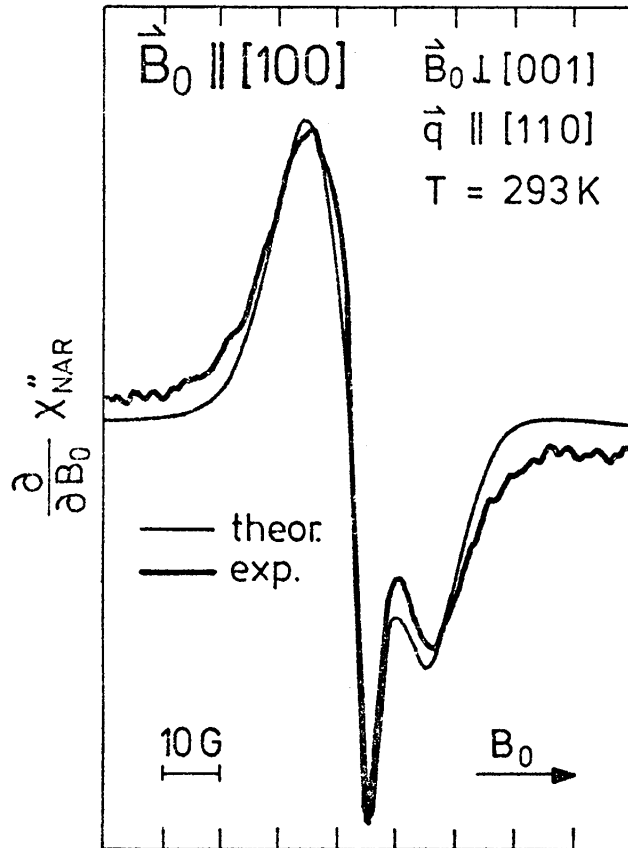


Abb. 34 Fit an das gemessene $|\Delta m| = 1$ NAR-Signal aus Abb. 33 bei Zimmertemperatur mit Gaußverteilungen und $\chi_{\text{NAR}}^{(\text{INT})} = 0$. Fitparameter siehe Abb. 35.

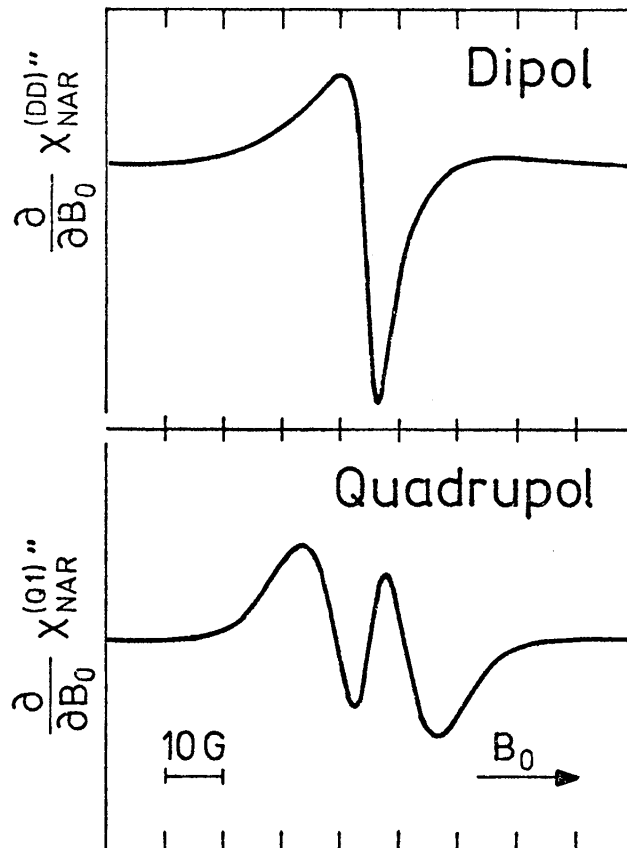
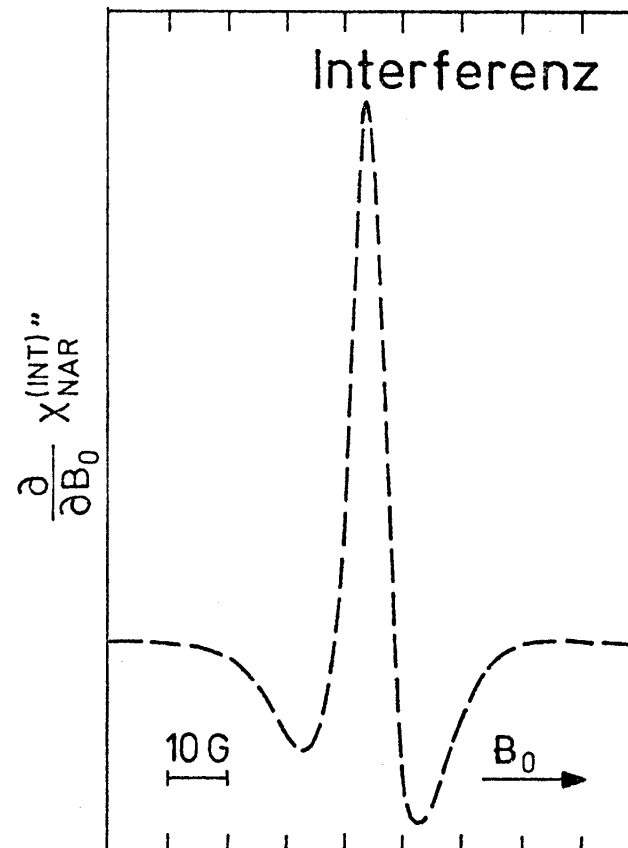


Abb. 35 Dipol- und Quadrupolbeiträge nach Gl. (27) und (37) zur Fitkurve in Abb. 34. Der nach Gl. (45) zu erwartende Interferenzbeitrag ist gestrichelt dargestellt. Für die Bestimmungsstücke der Verteilungsfunktionen g_D und g_Q ergibt sich $\Delta_D/2\pi = 2.1$ kHz, $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [0.77, 1.33]$ kHz sowie $\beta = 0.35$.



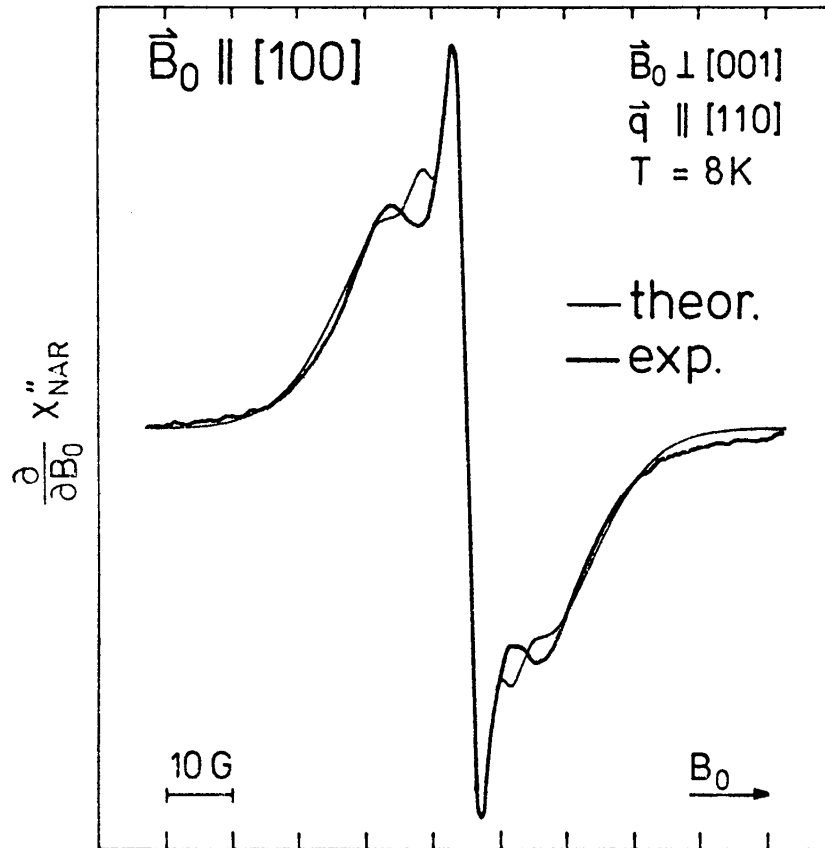
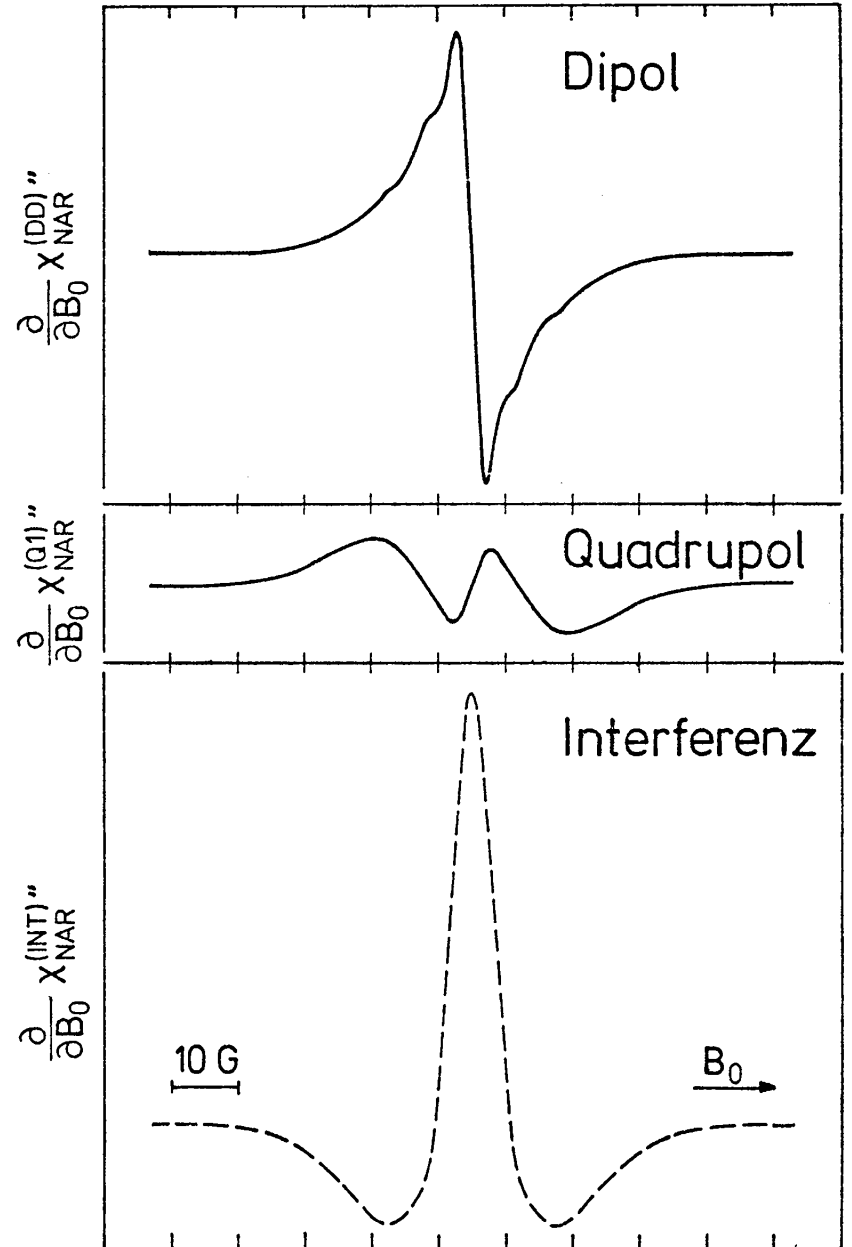


Abb. 36 Fit an das gemessene $|\Delta m| = 1$ NAR-Signal aus Abb. 33 bei tiefer Temperatur mit Gaußverteilungen und $\chi_{NAR}^{(INT)} = 0$. Fitparameter siehe Abb. 37.

Abb. 37 Dipol- und Quadrupolbeiträge nach Gl. (27) und (37) zur Fitkurve in Abb. 36. Der nach Gl. (45) zu erwartende Interferenzbeitrag ist gestrichelt dargestellt. Für die Bestimmungsstücke der Verteilungsfunktionen g_D und g_Q ergibt sich $\Delta_D/2\pi = 2.2$ kHz, $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [1.0, 1.7]$ kHz sowie $\beta = 0$.



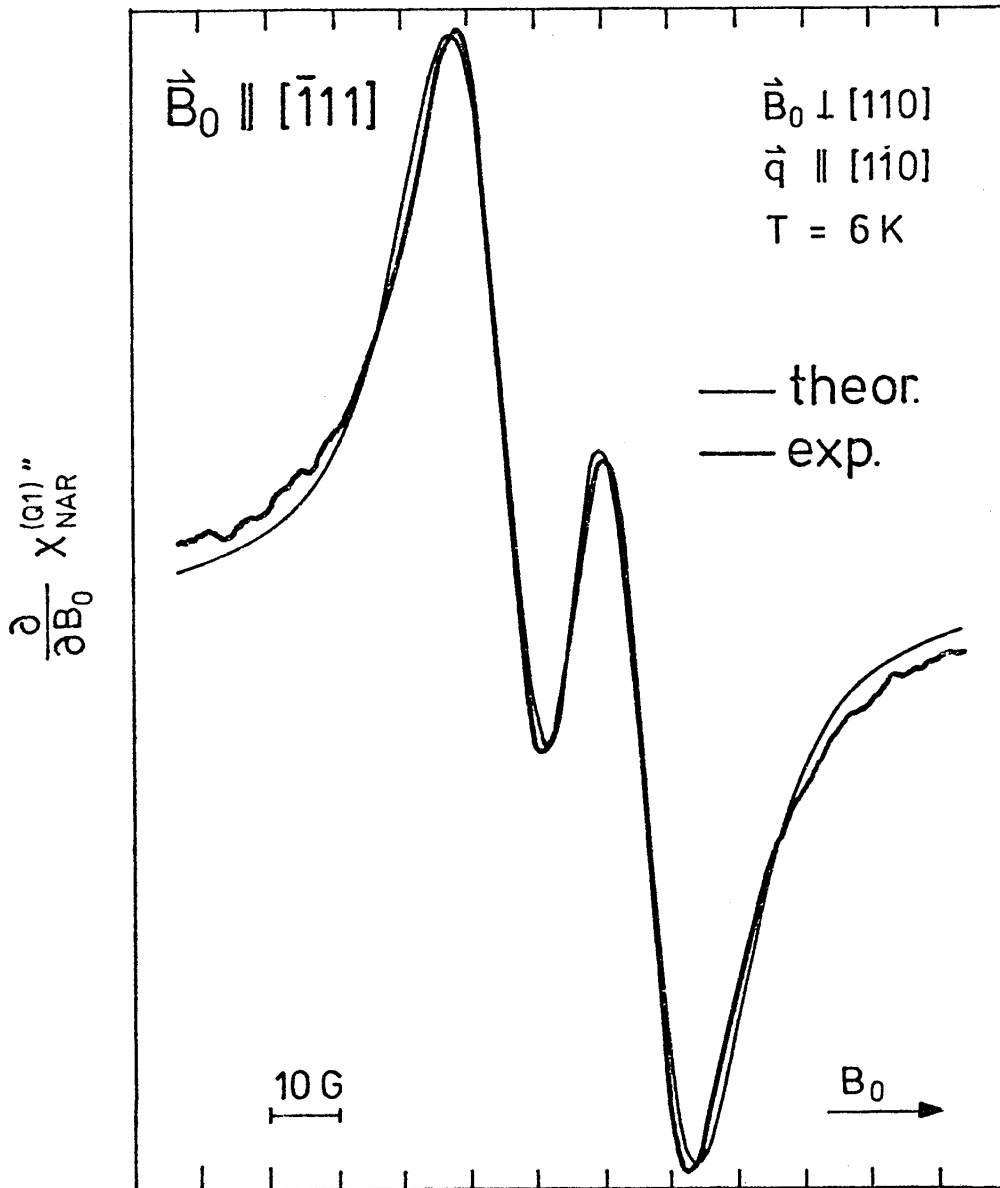
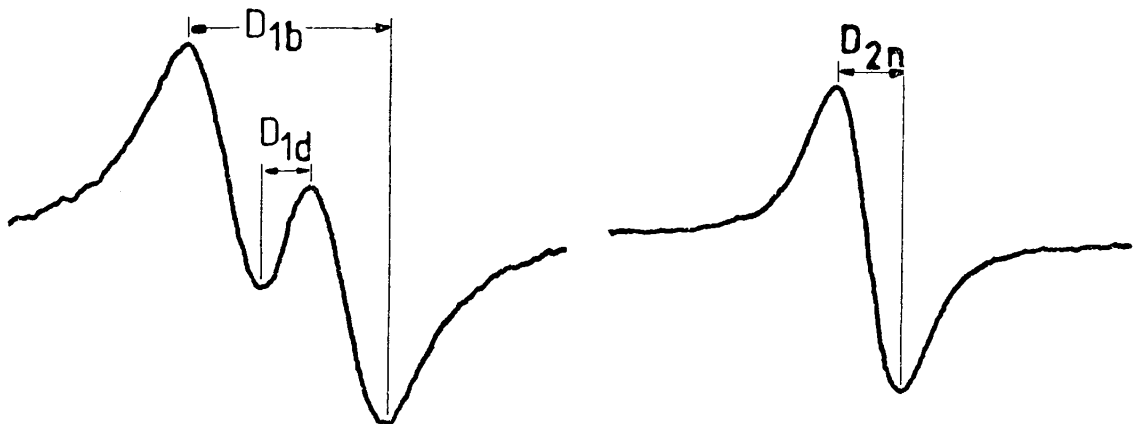


Abb. 38 Zentraler Ausschnitt des $|\Delta m| = 1$ -Quadrupolsignals und Fitkurve aus Abb. 25.

Nimmt man andererseits wie in Tantal an, daß die Relaxationsraten von in der Probe gelöstem Wasserstoff verursacht werden, so ist es wegen des bei tiefen Temperaturen zu erwartenden Überganges von der α - in die $(\alpha + \epsilon)$ -Mischphase und der damit verbundenen Verzerrungen des Kristallgitters unverständlich, daß das quadrupolare $|\Delta m| = 2$ Signal ebenfalls keinerlei Temperaturabhängigkeit der Form aufweist (vgl. Abb. 32). Außerdem müßte wegen der Deformation des Kristallgitters ein mittlerer statischer Feldgradient auftreten und damit bei Niob ein deutlicher Interferenzeffekt beobachtbar sein. Schließlich läßt die Probenpräparation (Tempern bei 1000°C) es unwahrscheinlich erscheinen, daß in den untersuchten Proben Wasserstoff gelöst war, sodaß auch hier, ebenso wie für die in Ta beobachtete intrinsische Linie [11], die Fedders'sche Theorie keine befriedigende Interpretation ermöglicht, da keine anderen mobilen Verunreinigungen außer Wasserstoff im untersuchten Temperaturbereich zu entsprechend großen Relaxationsraten führen.

Schließlich ergibt sich anhand der an Niob beobachteten Strukturen in den $|\Delta m| = 1$ und $|\Delta m| = 2$ Quadrupolsignalen auch ein quantitativer Widerspruch zu den Resultaten aus der Fedders'schen Theorie.



Mit den aus obiger Abbildung ersichtlichen Definitionen für die Breiten der Signalstrukturen und unter Berücksichtigung der Relation $(D_{1b}/D_{2n})_B = 2(D_{1b}/D_{2n})_\omega$ beim Übergang vom Magnetfeldmaßstab (B) zum Frequenzmaßstab (ω), sollte sich dann nämlich mit dem experimentellen Wert (vgl. Abb. 31 und Abb. 32)

$$\left(\frac{D_{1b}}{D_{2n}}\right)_B = 2.58$$

nach Abb. 2 in [55] für das Verhältnis

$$\left(\frac{D_{1b}}{D_{1d}}\right)_B = \left(\frac{D_{1b}}{D_{1d}}\right)_w = 9.2$$

ergeben, falls in Niob die Strukturen in den NAR-Signalen durch Crossrelaxation verursacht werden. Experimentell findet man jedoch (vgl. Abb. 31)

$$\left(\frac{D_{1b}}{D_{1d}}\right)_B = 3.7 \quad ,$$

womit auch quantitativ gezeigt ist, daß die in den NAR-Absorptionslinien von Niob auftretenden Strukturen nicht durch Crossrelaxationseffekte, sondern durch andere Mechanismen hervorgerufen werden.

4. Einfluß unbeweglicher Punktdefekte auf die NAR-Linienform

Wie in den vorangehenden Kapiteln gezeigt wurde, lassen sich die beobachteten Linienformen unter der Annahme statischer Inhomogenitäten weder durch lorentz- noch durch gaußförmige Verteilungsfunktionen für $g_D(a_D)$ und $g_Q(a_Q)$ widerspruchsfrei beschreiben, noch läßt die Fedders'sche Theorie über den Einfluß von Crossrelaxationseffekten eine befriedigende Deutung der Linienform zu. In diesem Kapitel soll daher für Punktdefekte untersucht werden, inwieweit die in 1.1 gewählten Verteilungsfunktionen für a_Q die Feldgradienten in realen Kristallen wiedergeben. Nimmt man an, daß in dem untersuchten realen Kristall eine isotrope statistische Verteilung von Punktdefekten vorliegt, dann hat man eine ähnliche Situation wie in der NMR bei der Untersuchung pulverförmiger Proben aus nichtkubischen Kristalliten [36,37].

Ein Punktdefekt erzeugt an einem Kernort die Quadrupolfrequenz

$$a_Q = \hat{a}_Q (3\cos^2\vartheta - 1) \tag{96}$$

wobei ϑ der Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 und dem Abstandsvektor zwischen dem Punktdefekt und dem betrachteten

Kern ist. Für die Linienformfunktion (22) ist dann der Term

$$\int_{-\infty}^{\infty} da_Q g_Q(a_Q) \dots \quad (97)$$

durch

$$\int_0^{4\pi} d\tilde{\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} d\hat{a}_Q W(\tilde{\Omega}) \hat{g}_Q(\hat{a}_Q) \dots \quad (98)$$

zu ersetzen, wobei $W(\tilde{\Omega})d\tilde{\Omega}$ die Wahrscheinlichkeit ist, einen Punktdefekt im Raumwinkelbereich zwischen $\tilde{\Omega}$ und $\tilde{\Omega} + d\tilde{\Omega}$ anzutreffen und $\hat{g}_Q(\hat{a}_Q)d\hat{a}_Q$, die Wahrscheinlichkeit, eine Quadrupolfrequenz zwischen \hat{a}_Q und $\hat{a}_Q + d\hat{a}_Q$ anzutreffen. Wegen der Isotropie muß gelten $W(\tilde{\Omega}) = \text{const}$ und wegen der Wahrscheinlichkeitsbedeutung von $W(\tilde{\Omega})$

$$\int_0^{2\pi} d\tilde{\varphi} \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta W(\tilde{\Omega}) = 1 \quad (99)$$

und damit

$$W(\tilde{\Omega}) = \frac{1}{4\pi} \quad (100)$$

Folglich läßt sich, da a_Q nicht vom Azimutalwinkel $\tilde{\varphi}$ abhängt, die Linienformfunktion nach (22) auch schreiben

$$\begin{aligned} \overline{g(\Omega - \omega_{m,m})} &= \frac{1}{i2\pi} \int_0^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} da_D \int_0^{\pi} d\vartheta \int_{-\infty}^{\infty} d\hat{a}_Q \sin \vartheta g_D(a_D) \hat{g}_Q(\hat{a}_Q) \\ &\cdot e^{-i(\Omega - \omega_{m,m})t} \end{aligned} \quad (101)$$

oder, mit den Abkürzungen (96) sowie

$$\zeta = \cos \vartheta \quad (102)$$

und

$$G_Q(a_Q) = \int_{-1}^1 \frac{d\zeta \hat{g}_Q\left(\frac{a_Q}{|3\zeta^2 - 1|}\right)}{2|3\zeta^2 - 1|} \quad (103)$$

$$\overline{g(\Omega - \omega_{m,m})} = \frac{1}{i\pi} \int_0^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} da_D \int_{-\infty}^{\infty} da_Q e^{-i(\Omega - \omega_{m,m})t} g_D(a_D) G_Q(a_Q) \quad (104)$$

Folglich hat (104) die gleiche Struktur wie (22), nur daß die normierte Verteilungsfunktion $g_Q(a_Q)$ aus (22) durch die nach (103) zu berechnende normierte Verteilungsfunktion zu ersetzen ist.

Unter der Voraussetzung, daß $g_D(a_D)$ und $\hat{g}_Q(\hat{a}_Q)$ symmetrisch um $a_D^{(0)} \neq 0$ und $\hat{a}_Q^{(0)} = 0$ verteilt sind, folgt dann aus (101) und (104), sowie (21), (96) und der Abkürzung

$$\bar{\omega}_{m'm}^{(0)} = (m' - m) (-\gamma B_0 + a_D^{(0)}) \quad , \quad (105)$$

$$\begin{aligned} \overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} &= \frac{1}{i\pi} \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty da_D e^{-i(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})t} e^{ia_D(m'-m)t} g_D(a_D) \cdot \\ &\cdot \int_{-\infty}^\infty da_Q e^{i(m'^2 - m^2)a_Q t} G_Q(a_Q) \quad , \end{aligned} \quad (106)$$

oder wegen

$$\begin{aligned} \overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} &= \frac{1}{i\pi} \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty da_D e^{-i(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})t} e^{ia_D(m'-m)t} g_D(a_D) \cdot \\ &\cdot \int_{-\infty}^\infty da_Q G_Q(a_Q) \{1 - [1 - e^{i(m'^2 - m^2)a_Q t}]\} \end{aligned} \quad (107)$$

und der Normierung von (103)

$$\begin{aligned} \overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} &= \frac{1}{i\pi} \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty da_D e^{-i(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})t} e^{ia_D(m'-m)t} g_D(a_D) \\ &- \frac{1}{i\pi} \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty da_D e^{-i(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})t} e^{ia_D(m'-m)t} \cdot \\ &\cdot g_D(a_D) \int_{-\infty}^\infty da_Q G_Q(a_Q) [1 - e^{i(m'^2 - m^2)a_Q t}] \end{aligned} \quad (108)$$

Folgt man der Argumentation von Kanert und Mehring [23], die auch mit den Resultaten von Fedders [9] übereinstimmen, dann

ergibt sich unter der Annahme von statistisch verteilten Punktdefekten für $\hat{g}_Q(\hat{a}_Q)$ eine Lorentzkurve mit $\hat{a}_Q^{(0)} = 0$ und der Breite

$$\Delta_Q = \frac{2\pi^2}{3} n_A A_P C_D \quad , \quad (109)$$

wobei C_D die (auf die Zahl der Atome bezogene) Defektkonzentration ist, n_A die Anzahldichte der Gitteratome und A_P durch

$$\hat{a}_Q(r) = \frac{A_P}{r^3} \quad , \quad (110)$$

[54], definiert wird. Für diesen Fall wird aus (103)

$$G_Q(a_Q) = \frac{1}{2\pi\Delta_Q} \int_{-1}^1 \frac{d\zeta |3\zeta^2 - 1|}{((3\zeta^2 - 1)^2 + (\frac{a_Q}{\Delta_Q})^2)} \quad , \quad (111)$$

deren Verlauf in Abb. 39 dargestellt ist. Da der Integrand von (111) nicht mehr analytisch integrierbar ist, konnte der Verlauf von (111) in Abb. 39 nur durch numerische Integration gewonnen werden. Dennoch kann analytisch gezeigt werden (vgl. Anhang D), daß, wie aus Abb. 39 hervorgeht, $G_Q(a_Q)$ bei $a_Q = 0$ einen Pol besitzt, d.h., eine ähnliche Singularität besitzt, wie sie auch aus der NMR für Pulverspektren bekannt ist. Der Verlauf des Integranden von (111) für $a_Q = 0$ ist in Abb. 40 dargestellt. Er besitzt zwei Pole bei $\zeta = \pm 1/\sqrt{3}$. Die Abhängigkeit von der Variablen ζ für $a_Q > \Delta_Q$ bzw. $a_Q < \Delta_Q$ geht aus der perspektivischen Darstellung in Abb. 41 hervor.

Um eine numerische Integration zu vermeiden und um zu einem analytischen Ausdruck für die Linienformfunktion zu gelangen, ist es sinnvoll, über $G_Q(a_Q)$ so zu verfügen, daß das Verhalten von (111) qualitativ erhalten bleibt und zugleich die Forderung, daß $G_Q(a_Q)$ als Wahrscheinlichkeitsdichte positiv und normierbar sein muß, erfüllt wird. Eine Funktion, die diese Eigenschaften erfüllt, d.h., die normierbar ist, für positive und negative Werte von a_Q gleiche Wahrscheinlichkeiten ergibt, sowie einen Pol bei $a_Q = 0$ besitzt, lautet

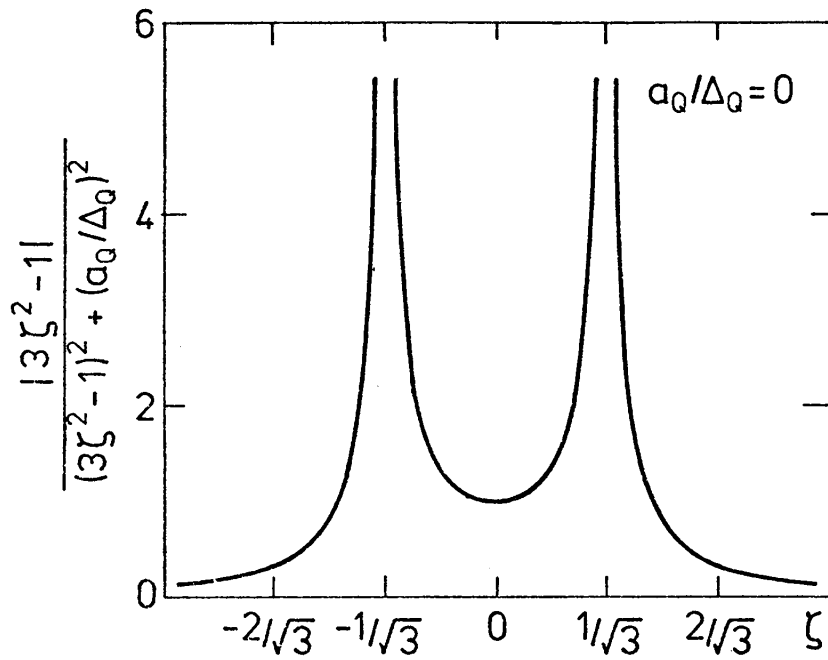


Abb. 40 Verlauf des Integranden von Gl. (111) als Funktion von ζ für $a_Q = 0$.

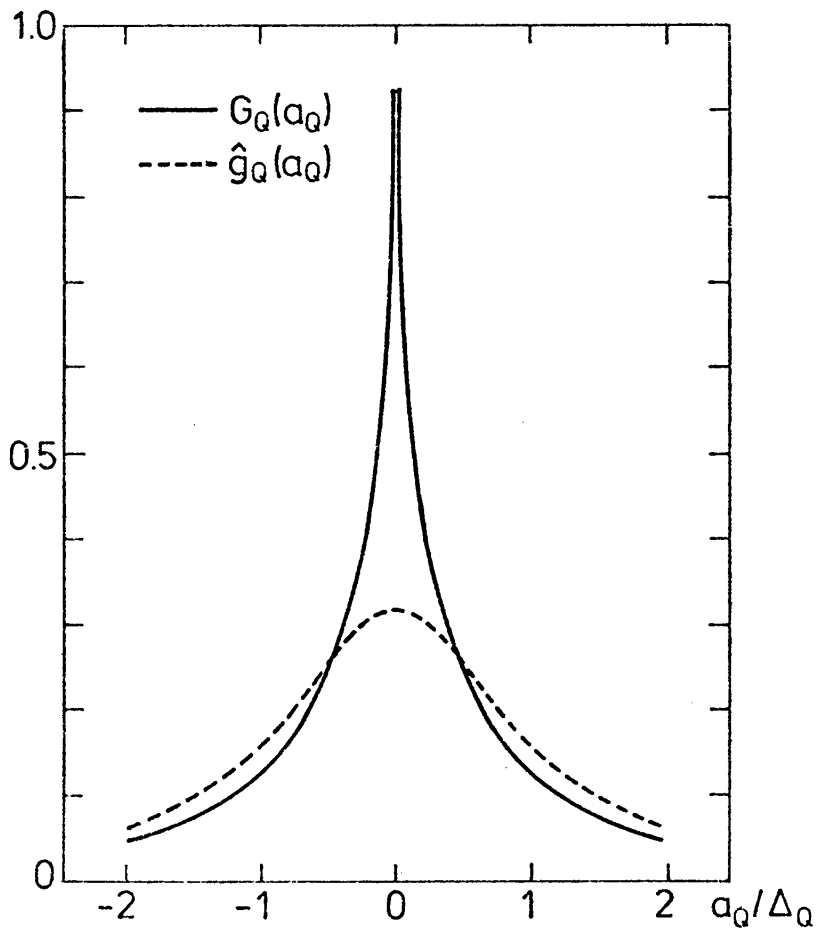


Abb. 39 Berechneter Verlauf der Verteilungsfunktion $G_Q(a_Q)$ nach Gl. (111) (bei Annahme einer Lorentzverteilung für \hat{g}_Q).

$$\uparrow \quad |3\zeta^2 - 1| / [(3\zeta^2 - 1)^2 + (a_0/\Delta_0)^2]^2 \quad |$$

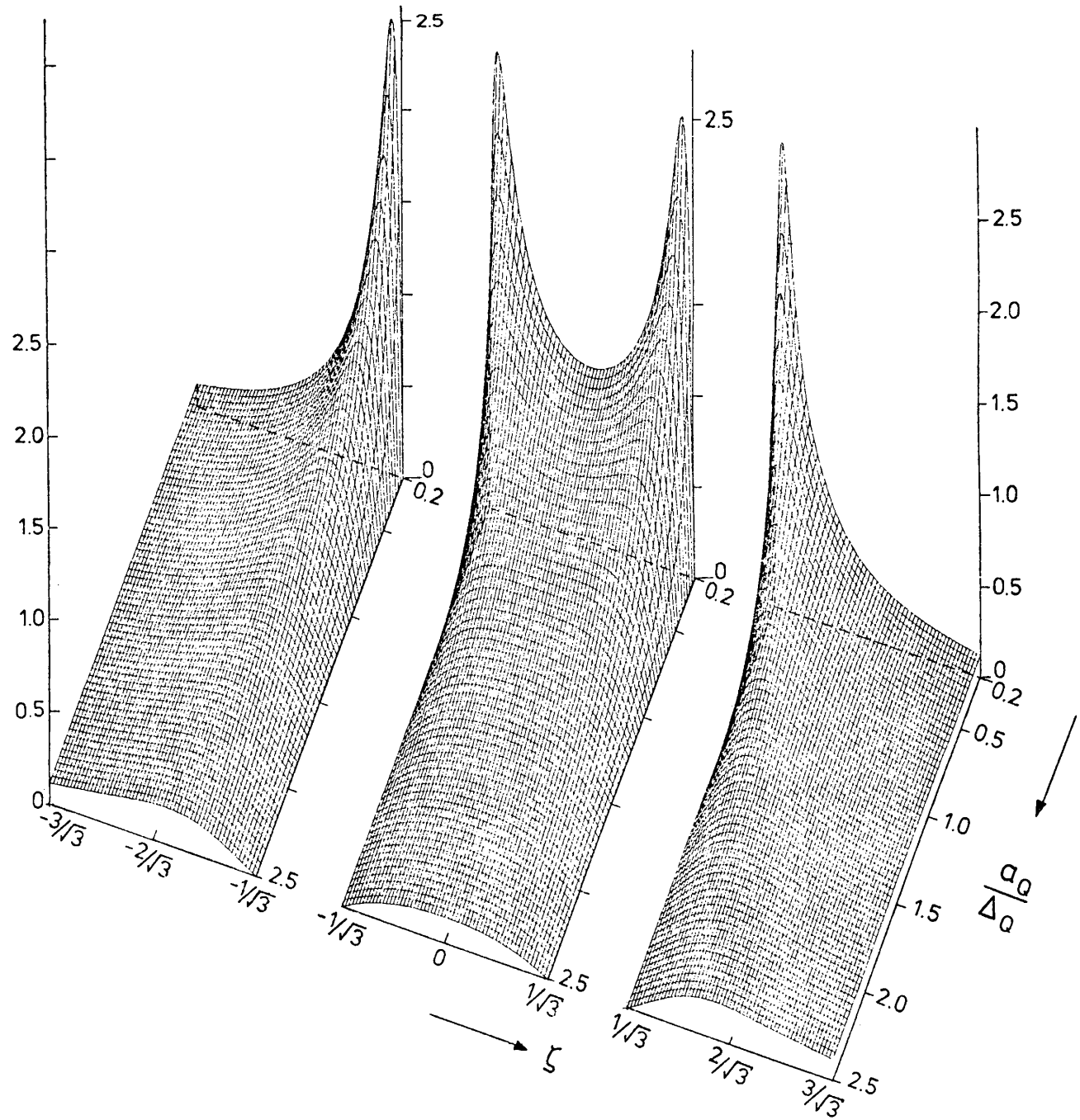


Abb. 41 Perspektivische Darstellung der Abhängigkeit des Integranden von (111) von der Variablen ζ für $a_0 > \Delta_0$ bzw. $a_0 < \Delta_0$.

$$G_Q(a_Q) = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \Delta_Q} \cdot \frac{\left(\frac{|a_Q|}{\Delta_Q}\right)^{-\frac{1}{2}}}{\left(1 + \left(\frac{a_Q}{\Delta_Q}\right)^2\right)} \quad (112)$$

Eine längere Rechnung ergibt dann mit Standardintegralen aus [21,33], sowie den Abkürzungen

$$p_{\pm} = i(\Omega - \omega_{m'm}^{(0)}) + |m' - m| \Delta_D \pm |m'^2 - m^2| \Delta_Q \quad (113)$$

$$D_Q = |m'^2 - m^2| \Delta_Q \quad (114)$$

bzw. mit (109)

$$D_Q = |m'^2 - m^2| \frac{2}{3} \pi^2 n_A C_D A_P \quad (115)$$

für die Linienformfunktion (106)

$$\overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} = -\frac{i}{2\pi} \left(\frac{1}{p_-} + \frac{1}{p_+} - \frac{D_Q^{\frac{1}{2}} [(p_-^2 + D_Q^2)^{\frac{1}{2}} + p_-]^{\frac{1}{2}}}{p_- (p_-^2 + D_Q^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{D_Q^{\frac{1}{2}} [(p_+^2 + D_Q^2)^{\frac{1}{2}} + p_+]^{\frac{1}{2}}}{p_+ (p_+^2 + D_Q^2)^{\frac{1}{2}}} \right), \quad (116)$$

deren absorptiver Anteil in Abb. 42 für verschiedene Werte von D_Q (d.h. für verschiedene Defektkonzentrationen C_D) dargestellt ist. Der in NAR-Experimenten üblicherweise beobachtete differenzierte Absorptionsanteil ist ebenfalls in Abb. 42 dargestellt. Der dip in der Absorptionskurve sowie die mit der Konzentration zunehmende Linienbreite sind eine Folge der letzten beiden Terme in (116), da $1/p_-$ und $1/p_+$ lediglich einfache Lorentzkurven sind. Obgleich die hier dargestellte Linienformfunktion unter der Annahme der empirischen Verteilungsfunktion (112) gewonnen wurde, läßt sich dennoch zeigen, daß das Auftreten eines dips nicht von der speziellen Wahl von $G_Q(a_Q)$ abhängt, sofern sie nur das in Abb. 39 gezeigte Verhalten auf-

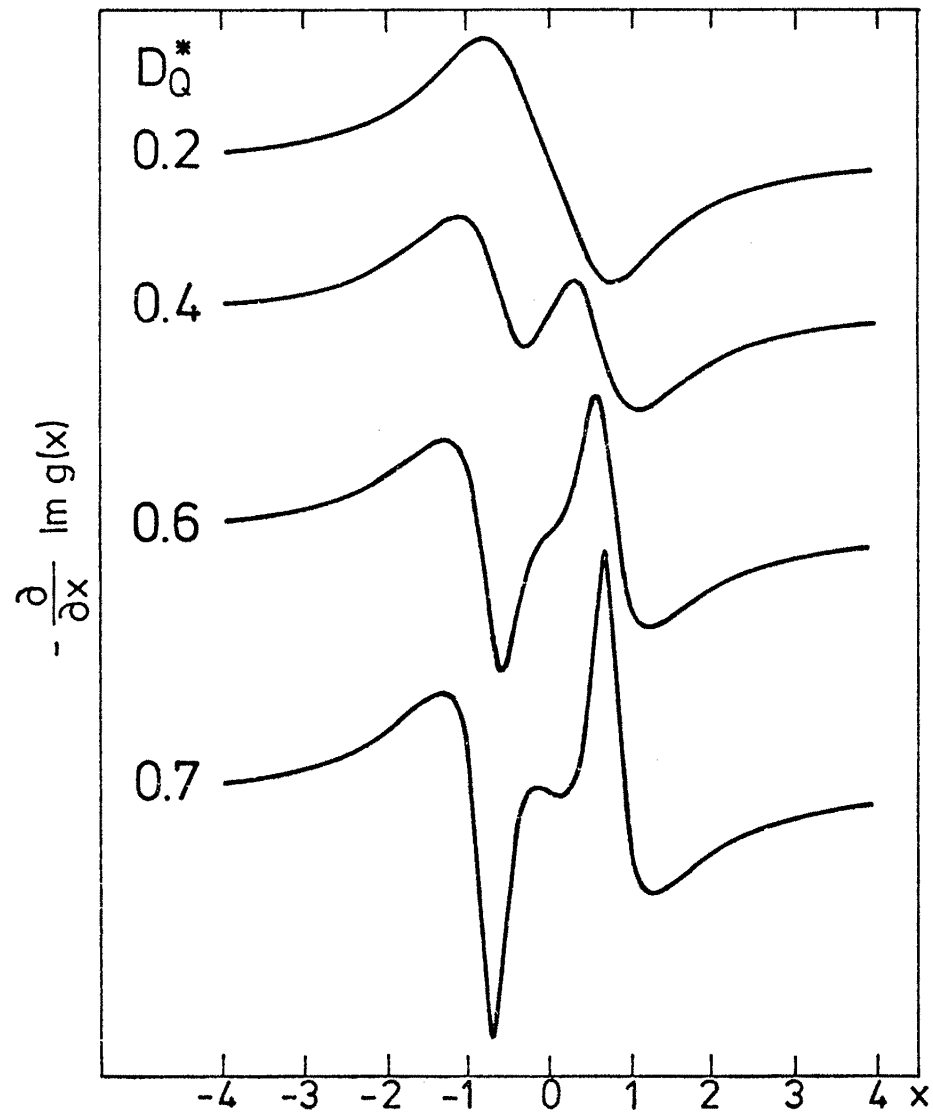
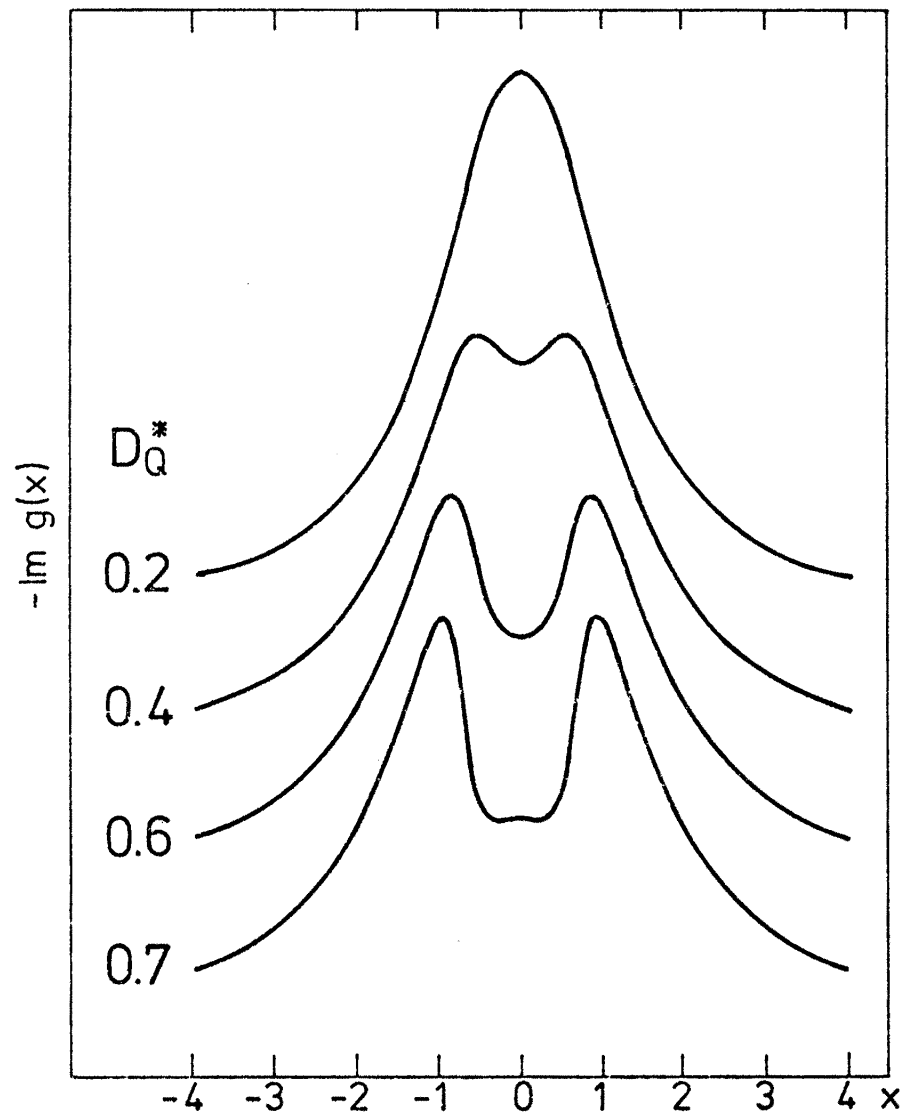


Abb. 42 Nach Gl. (116) berechnete NAR-Absorptionslinie $-\text{Im } g(x)$ und deren Ableitung $-\text{Im } \frac{\partial}{\partial x} g(x)$ als Funktion der Defektkonzentration mit $x = (\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)}) / |m' - m| \Delta_D$, $\bar{\omega}_{m'm}^{(0)}$ nach Gl. (105) und $D_Q^* = D_Q / |m' - m| \Delta_D$ mit $D_Q \sim C_D$ nach Gl. (115).

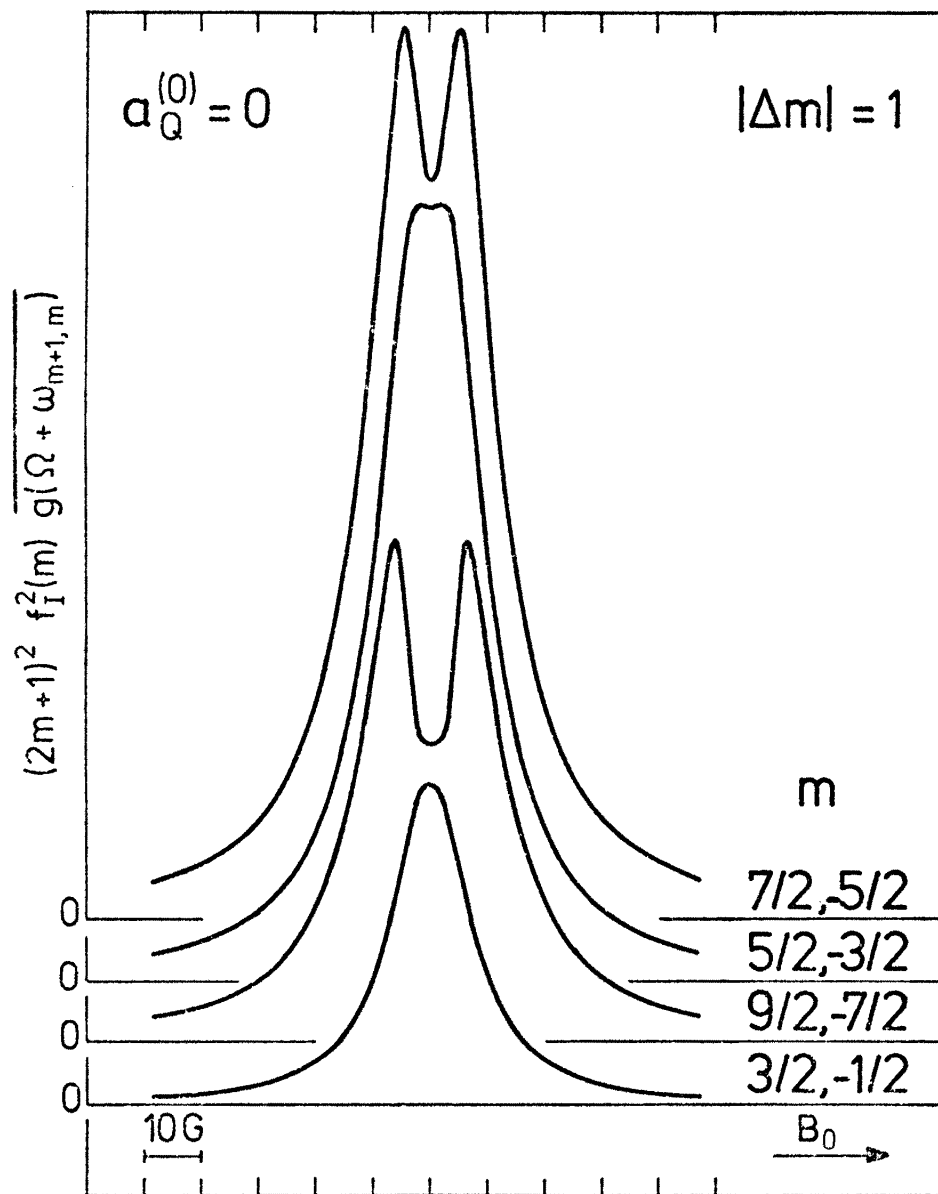


Abb. 43a Maßstäbliche Darstellung der einzelnen $|\Delta m| = 1$ Absorptionsspektren für die verschiedenen Teilsuszeptibilitäten nach Gl. (34), wenn die Linienformfunktion (116) zugrundegelegt wird.

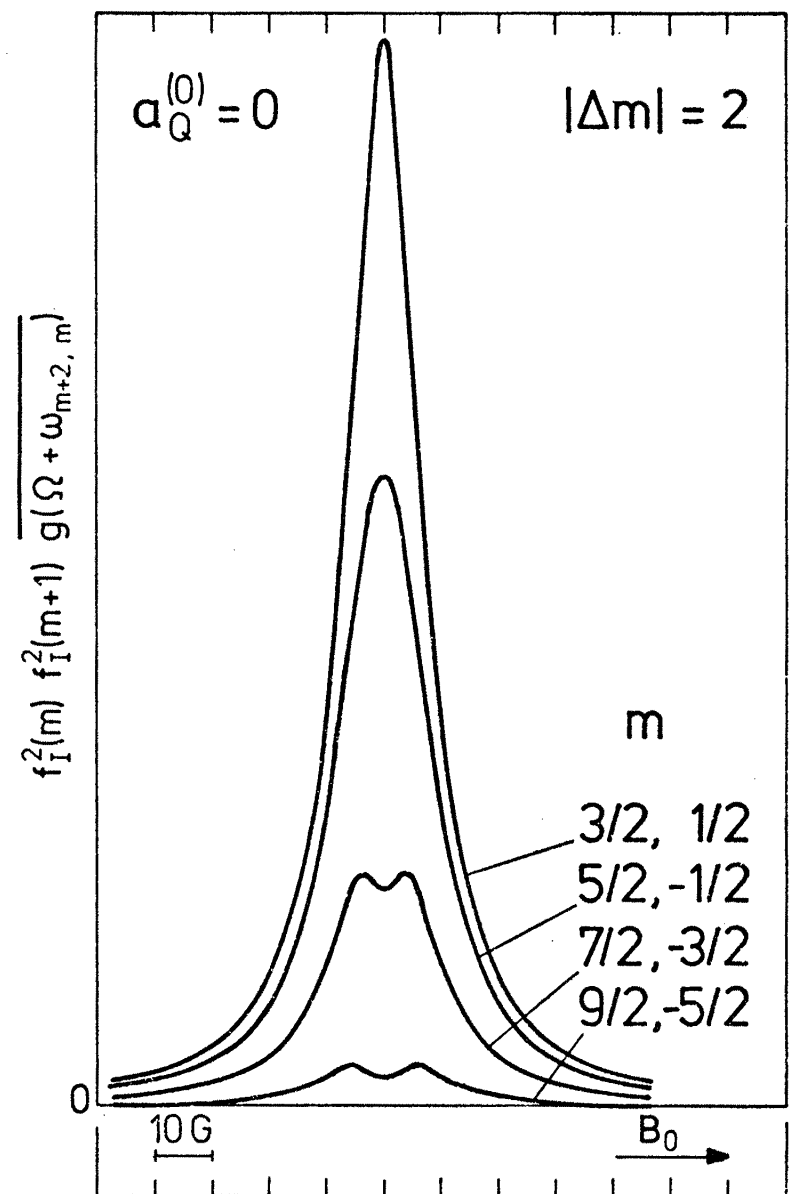


Abb. 43 b Maßstäbliche Darstellung der einzelnen $|\Delta m| = 2$ Absorptionsspektren für die verschiedenen Teilsuszeptibilitäten von nach Gl. (36), wenn die Linienformfunktion (116) zugrundegelegt wird.

$$\frac{\partial}{\partial B_0} X_{\text{NAR}}^{(Q1)}$$

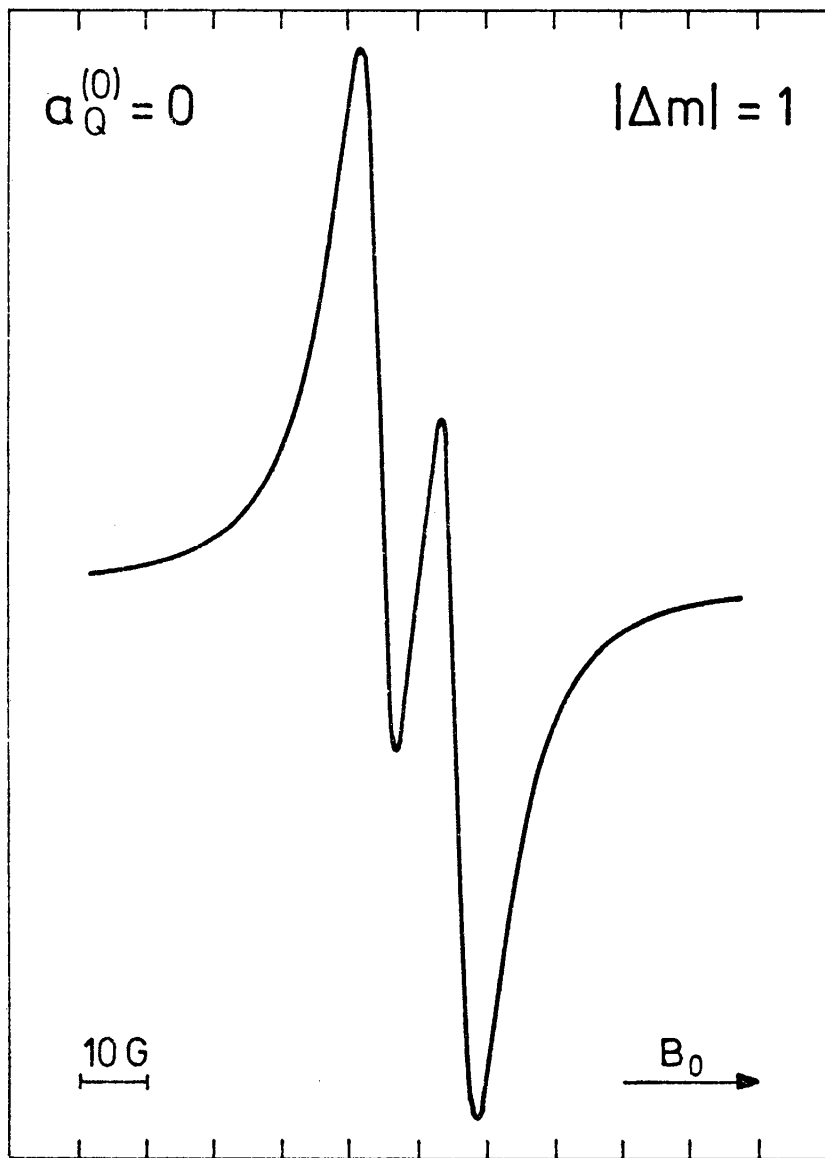


Abb. 44a Nach Gl. (34) und (116) berechnete differenzierte $|\Delta m| = 1$ NAR-Gesamtabsorptionslinie für $\Delta_D/2\pi = 7.5$ kHz und $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [0.6, 0]$ kHz.

$$\frac{\partial}{\partial B_0} X_{\text{NAR}}^{(Q2)}$$

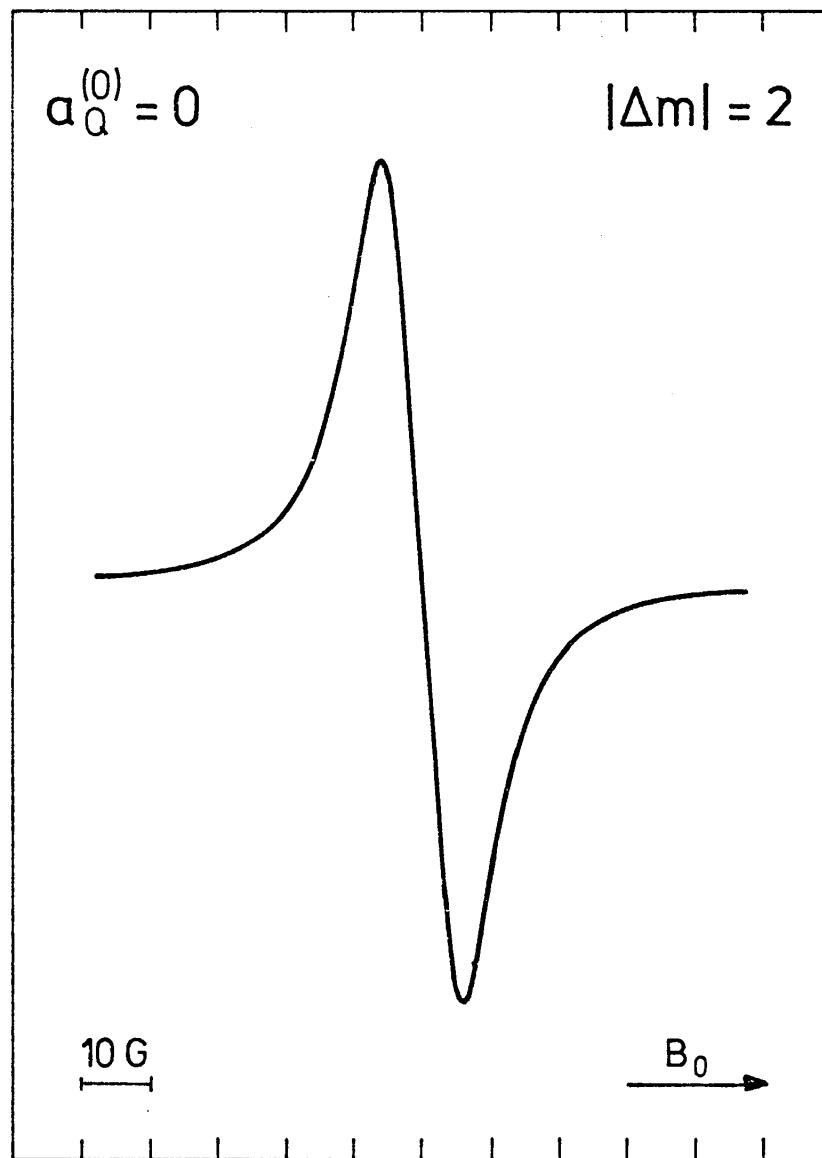


Abb. 44b Nach Gl. (36) und (116) berechnete differenzierte $|\Delta m| = 2$ NAR-Gesamtabsorptionslinie für dieselben Parameterwerte wie in Abb. 44a.

weist, d.h., neben einer nicht verschwindenden Breite einen Pol bei $a_Q = 0$ besitzt. Die Ergebnisse einer Rechnung, bei der verschiedene Approximationen für (11) verwendet wurden, sind im Anhang D zu finden. Abschließend sei bemerkt, daß ein dip in der Absorptionskurve nicht auftritt, wenn $G_Q(a_Q)$ eine δ -Funktion ist, und damit, neben dem Pol bei $a_Q = 0$, das Nichtverschwinden von $G_Q(a_Q)$ in einem endlichen Intervall für das Auftreten eines dips entscheidend ist.

Die bisherigen Aussagen beziehen sich auf die Form der Teilabsorptionslinien, da bei festem Δ_Q der Parameter D_Q nach (114) von den Quantenzahlen m, m' abhängt. In Abb. 43a und Abb. 43b sind daher für $\Delta_D/2\pi = 7.5$ kHz sowie $[\Delta_Q, a_Q^{(0)}]/2\pi = [0.6, 0]$ kHz und für die verschiedenen Quantenzahlen m sowohl für $|\Delta m| = 1$ als auch $|\Delta m| = 2$ Übergänge die sich nach (34), (36) und (116) ergebenden Partialabsorptionslinien dargestellt. Wegen der starken Wichtung der $|\Delta m| = 1$ Quadrupolübergänge zwischen Kernzeeman-Niveaus mit großem $|m|$ werden demnach im $|\Delta m| = 1$ NAR-Quadrupolabsorptionssignal gerade die Partiallinien dominieren, die einen ausgeprägten dip besitzen, während dies bei den $|\Delta m| = 2$ Partialübergängen gerade umgekehrt ist.

Die sich nach (34), (36) und (116) ergebenden differenzierten $|\Delta m| = 1$ und $|\Delta m| = 2$ Gesamtabsorptionssignale sind in Abb. 44a und Abb. 44b getrennt dargestellt. Wie nach Abb. 43 zu erwarten, zeigt das $|\Delta m| = 2$ Absorptionssignal keine zusätzlichen Strukturen, während das $|\Delta m| = 1$ Absorptionssignal einen ausgeprägten dip im Zentrum besitzt.

Bemerkenswert ist, daß auch ohne mittleren statischen Feldgradienten (bzw. ohne Crossrelaxationseffekte) ein dip im $|\Delta m| = 1$ NAR-Signal allein durch eine statistische Verteilung statischer Punktdefekte hinreichender Konzentration erzeugt wird, ohne daß zugleich eine merkliche Veränderung im $|\Delta m| = 2$ NAR-Signal auftritt.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals gezeigt, daß die in wasserstofffreiem ^{93}Nb beobachteten und bisher unverstandenen NAR Absorptionslinienformen durch eine statische Verteilung immobilier Punktdefekte erklärt werden können.

Da im gemischten $|\Delta m| = 1$ Gesamtabsorptionssignal, das sich aus dipolaren und quadrupolaren Beiträgen zusammensetzt, ein Interferenzbeitrag (der zur Vorzeichenbestimmung des S-Tensors notwendig ist) experimentell nicht nachweisbar war, konnte ein mittlerer statischer Feldgradient als mögliche Ursache für die anomale NAR-Linienform ausgeschlossen werden.

Obgleich, wie in Abschnitt 2.3 diskutiert, die beobachteten $|\Delta m| = 1$ NAR-Signale mit den theoretischen Ergebnissen von Fedders qualitativ übereinstimmen, zeigt die quantitative Analyse der experimentellen Ergebnisse, daß ebenso wie ein mittlerer statischer Feldgradient auch Crossrelaxationseffekte (und damit zeitlich fluktuierende Feldgradienten) in wasserstofffreiem Nb für die Linienform nicht bestimmend sind.

A Berechnung des Dichteoperators $\rho(\Omega)$

Ist

$$H = H_0 + h(t) \quad (A1)$$

der Hamiltonoperator des Spinsystems und $h(t)$ der externe zeitabhängige Störoperator, dann lautet die Bewegungsgleichung des Dichteoperators

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H, \rho] \quad (A2)$$

Ist $\rho(t = -\infty) = \rho_0$ der Dichteoperator des ungestörten Systems, dann ist $\rho(t)$ durch die unitäre Transformation

$$\rho(t) = \bar{U}(t) \rho_0 \bar{U}^+(t) \quad (A3)$$

mit ρ_0 verknüpft, wobei

$$\rho_0 = \frac{e^{-H_0/kT}}{\text{Tr}\{e^{-H_0/kT}\}} \quad (A4)$$

und

$$\bar{U}(t) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' H(t')} \quad (A5)$$

mit $H(-\infty) = 0$ sowie T der Zeitordnungsoperator sind. Mit (A1) und der Relation für zwei Operatoren A und B

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]} \quad (A6)$$

läßt sich (A3) dann schreiben

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \rho_S(t) e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \quad (A7)$$

mit

$$\rho_S(t) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' h(t')} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [H_0, h(t')]} \cdot \rho_0 \left(T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' h(t')} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [H_0, h(t')]} \right)^+ \quad (A8)$$

Aus (A2) folgt mit (A7)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) = [h'(t), \rho_S(t)] \quad (A9)$$

mit

$$h'(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} h(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \quad (A10)$$

und der Lösung

$$\rho_S(t) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' h'(t')} \rho_0 T e^{\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' h'(t')} \quad (A11)$$

In linearer Näherung bezüglich $h'(t')$ folgt dann mit (A7), (A11)

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 (t-t')} h(t') e^{\frac{i}{\hbar} H_0 (t-t')}, \rho_0], \quad (A12)$$

oder, mit der Substitution $\tau = t-t'$

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) [e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} h(t-\tau) e^{\frac{i}{\hbar} H_0 \tau}, \rho_0] \quad (A13)$$

mit

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{für } \tau < 0 \\ 1 & \text{für } \tau \geq 0 \end{cases} \quad (A14)$$

Für die Fouriertransformierte erhält man daraus

$$\begin{aligned} \rho(\Omega) &= \rho_0 \delta(\Omega) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) \cdot \\ &\cdot [e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} \{ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\Omega t} h(t-\tau) \} e^{\frac{i}{\hbar} H_0 \tau}, \rho_0] \end{aligned} \quad (A15)$$

$$= \rho_0 \delta(\Omega) + \frac{1}{i\hbar} [\tilde{h}(\Omega), \rho_0] \quad (A16)$$

mit

$$\tilde{h}(\Omega) = \int_0^{\infty} d\tau e^{-i\Omega \tau} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} h(\Omega) e^{\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} \quad (A17)$$

B Transformationen des Feldgradienten vom Kristall- ins Magnetsystem

In der NAR sind drei Koordinatensysteme ausgezeichnet: Das Kristallachsensystem (x) des untersuchten Materials, das Achsensystem (e) des dynamischen Verzerrungstensors, das durch den Kristallschnitt (d.h. Ausbreitungsrichtung der Schallwelle) und den verwendeten Quarz-Transducer (d.h. Polarisation der Schallwelle) gegeben ist sowie das kartesische Magnetsystem (M), dessen z-Achse mit der Magnetfeldrichtung zusammenfällt.

In die NAR-Suszeptibilität gehen nach Abschnitt 1.1 nur die Komponenten des Feldgradiententensors $V_{ij}^{(M)}$ im Magnetsystem ein, während der Verzerrungstensor nur in dem Achsensystem (e) bekannt ist. Andererseits gilt in kubischen Kristallen und im Kristallachsensystem für die Komponenten des Feldgradiententensors in Voigt-Notierung [48,49]:

$$\begin{aligned} V_{ii}^{(x)} &= S_{11} \epsilon_{ii}^{(x)} + S_{12} (\epsilon_{jj}^{(x)} + \epsilon_{kk}^{(x)}) \\ V_{ij}^{(x)} &= S_{44} (\epsilon_{ij}^{(x)} + \epsilon_{ji}^{(x)}) \end{aligned} \tag{B1}$$

mit (i,j,k) = (x,y,z) zyklisch, sodaß zur Berechnung der NAR-Suszeptibilität der Zusammenhang zwischen $V_{ij}^{(M)}$ und den S-Tensorkomponenten im Kristallachsensystem gefunden werden muß. Die hierzu notwendigen Transformationen zwischen den Koordinatensystemen lauten

$$\vec{V}^{(M)} = (\vec{T}_{e \rightarrow M}^{(e)}) + \vec{V}^{(e)} \vec{T}_{e \rightarrow M}^{(e)} \tag{B2}$$

sowie

$$\vec{V}^{(e)} = (\vec{T}_{x \rightarrow e}^{(x)}) + \vec{V}^{(x)} \vec{T}_{x \rightarrow e}^{(x)} \tag{B3}$$

Die orthogonalen Transformationen \vec{T} beschreiben den Übergang zwischen den Koordinatensystemen, die durch den Indexausdruck gekennzeichnet sind, wobei die Darstellung von \vec{T} in dem System erfolgt, das durch den Suffix bezeichnet ist. Da nach (B1) der Verzerrungstensor auch im Kristallachsensystem bekannt sein muß, ist die Ausführung der folgenden Transformation ebenfalls erforderlich:

$$\vec{\epsilon}(\epsilon) = \begin{pmatrix} \vec{T}_{x \rightarrow \epsilon}(\mathbf{x}) \end{pmatrix} + \vec{\epsilon}(\mathbf{x}) \begin{pmatrix} \vec{T}_{x \rightarrow \epsilon}(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (\text{B4})$$

Für die Transformation vom Kristallachsensystem ins ϵ -System, dessen x-Achse parallel zum Wellenvektor \vec{q} und dessen z-Achse parallel zur [001]-Richtung sind, gilt in kubischen [110]-Kristallen [47]:

$$\vec{T}_{x \rightarrow \epsilon}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \cos(\pi/4) & -\sin(\pi/4) & 0 \\ \sin(\pi/4) & \cos(\pi/4) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B5})$$

Nach (B4) erhält man dann:

$$\vec{V}(\epsilon) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(V_{xx}(\mathbf{x}) + V_{yy}(\mathbf{x})) + V_{xy}(\mathbf{x}) & \frac{1}{2}(V_{yy}(\mathbf{x}) - V_{xx}(\mathbf{x})) & \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{xz}(\mathbf{x}) + V_{yz}(\mathbf{x})) \\ \frac{1}{2}(V_{yy}(\mathbf{x}) - V_{xx}(\mathbf{x})) & \frac{1}{2}(V_{yy}(\mathbf{x}) + V_{xx}(\mathbf{x})) - V_{xy}(\mathbf{x}) & \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{yz}(\mathbf{x}) - V_{xz}(\mathbf{x})) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{zx}(\mathbf{x}) + V_{zy}(\mathbf{x})) & \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{zy}(\mathbf{x}) - V_{zx}(\mathbf{x})) & V_{zz}(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (\text{B6})$$

und nach (B4) für den Verzerrungstensor:

$$\vec{\epsilon}(\epsilon) = \begin{pmatrix} [\frac{1}{2}(\epsilon_{xx}(\mathbf{x}) + \epsilon_{yy}(\mathbf{x})) + \epsilon_{xy}(\mathbf{x})] & \frac{1}{2}(\epsilon_{yy}(\mathbf{x}) - \epsilon_{xx}(\mathbf{x})) & \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{zx}(\mathbf{x}) + \epsilon_{yz}(\mathbf{x})) \\ \frac{1}{2}(\epsilon_{yy}(\mathbf{x}) - \epsilon_{xx}(\mathbf{x})) & [\frac{1}{2}(\epsilon_{xx}(\mathbf{x}) + \epsilon_{yy}(\mathbf{x})) - \epsilon_{xy}(\mathbf{x})] & \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{yz}(\mathbf{x}) - \epsilon_{zx}(\mathbf{x})) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{zx}(\mathbf{x}) + \epsilon_{yz}(\mathbf{x})) & \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{yz}(\mathbf{x}) - \epsilon_{zx}(\mathbf{x})) & \epsilon_{zz}(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (\text{B7})$$

Für longitudinalen Schall ist der symmetrisierte Verzerrungstensor im (ϵ) -System von der Form

$$\vec{\epsilon}(\epsilon) = \epsilon_{[110]} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B8})$$

Dabei ist $\epsilon_{[110]}$ die Amplitude des Strains. Nach (B7) erhält man dann die Darstellung des Verzerrungstensors im Kristallachsensystem:

$$\vec{\epsilon}(\mathbf{x}) = \frac{\epsilon [110]}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B9})$$

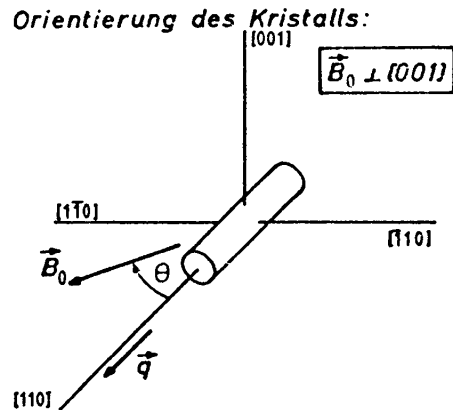
Dann gilt für den Feldgradiententensor im (ϵ) -System:

$$\vec{\nabla}(\epsilon) = \frac{\epsilon [110]}{2} \begin{pmatrix} [(S_{11} + S_{12}) + 2S_{44}] & 0 & 0 \\ 0 & [(S_{11} + S_{12}) - 2S_{44}] & 0 \\ 0 & 0 & 2S_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{B10})$$

Um den Feldgradiententensor ins Magnetsystem zu transformieren, benötigt man nach (B2) die Transformationsmatrix $\vec{T}_{\epsilon \rightarrow M}^{(x)}$, für die im folgenden die in Abschnitt 1. erwähnten Kristallorientierungen behandelt werden:

- a) $\vec{B}_0 \perp [001]$, $\vec{q} \parallel [110]$,
longitudinaler Schall

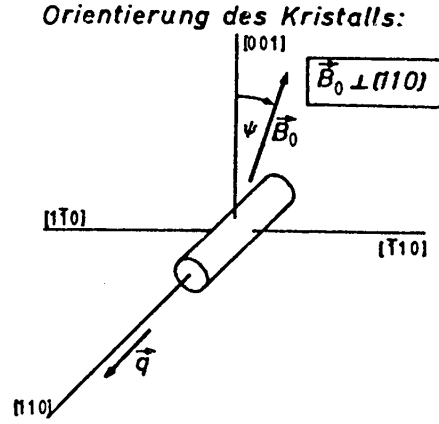
$$\vec{T}_{\epsilon \rightarrow M}^{(x)} = \begin{pmatrix} \sin \theta & 0 & \cos \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\cos \theta & 0 & \sin \theta \end{pmatrix} \quad (\text{B11})$$



$$\vec{\nabla}^{(M)} = \frac{\epsilon [110]}{2} \begin{pmatrix} [(S_{11} + S_{12}) + 2S_{44}(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta)] & 0 & 4S_{44} \sin \theta \cos \theta \\ 0 & 2S_{12} & 0 \\ 4S_{44} \sin \theta \cos \theta & 0 & [(S_{11} + S_{12}) + 2S_{44}(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)] \end{pmatrix} \quad (\text{B12})$$

b) $\vec{B}_0 \perp [110]$, $\vec{q} \parallel [110]$,
longitudinaler Schall

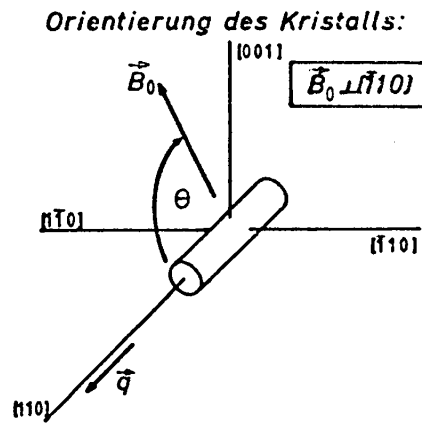
$$\vec{T}_{\epsilon \rightarrow M}(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Psi & \sin \Psi \\ 0 & -\sin \Psi & \cos \Psi \end{pmatrix} \quad (B13)$$



$$\vec{V}^{(M)} = \frac{\epsilon [110]}{2} \begin{pmatrix} [S_{11} + S_{12} + 2S_{44}] & 0 & 0 \\ 0 & [(S_{11} + S_{12} - 2S_{44}) \cos^2 \Psi + 2S_{12} \sin^2 \Psi] & [(S_{11} - S_{12} - 2S_{44}) \sin \Psi \cos \Psi] \\ 0 & [(S_{11} - S_{12} - 2S_{44}) \sin \Psi \cos \Psi] & [(S_{11} + S_{12} - 2S_{44}) \sin^2 \Psi + 2S_{12} \cos^2 \Psi] \end{pmatrix} \quad (B14)$$

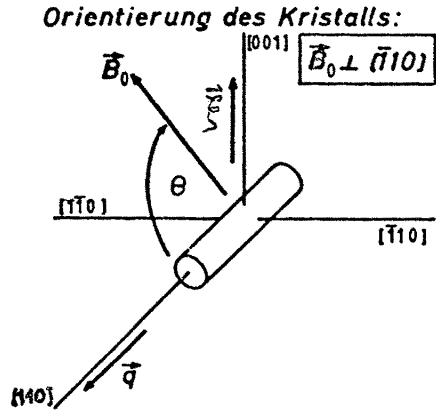
b.1) $\vec{B}_0 \perp [\bar{1}10]$, $\vec{q} \parallel [\bar{1}10]$
longitudinaler Schall

$$\vec{T}_{\epsilon \rightarrow M}(\epsilon) = \begin{pmatrix} \sin \theta & 0 & \cos \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\cos \theta & 0 & \sin \theta \end{pmatrix} \quad (B15)$$



$$\vec{V}^{(M)} = \frac{\epsilon [110]}{2} \begin{pmatrix} [(S_{11} + S_{12} + 2S_{44}) \sin^2 \theta + 2S_{12} \cos^2 \theta] & 0 & [(S_{11} - S_{12} + 2S_{44}) \sin \theta \cos \theta] \\ 0 & [S_{11} + S_{12} - 2S_{44}] & 0 \\ [(S_{11} - S_{12} + 2S_{44}) \sin \theta \cos \theta] & 0 & [(S_{11} + S_{12} + 2S_{44}) \cos^2 \theta + 2S_{12} \sin^2 \theta] \end{pmatrix} \quad (B16)$$

- c) $\vec{B}_0 \perp [\bar{1}10]$, $\vec{q} \parallel [110]$,
 transversaler Schall
 mit Polarisation
 $\vec{\xi} \parallel [001]$



Das (ϵ) -System wird auf-
 gespannt durch die $[110]$ -,
 die $[\bar{1}10]$ und die $[001]$ -
 Achse.

In diesem System ist der
 Verzerrungstensor von der
 Form:

$$\vec{\epsilon}(\epsilon) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\epsilon_{[001]}}{2} \quad (B17)$$

Mit (B7) erhält man die Darstellung im Kristallachsensystem:

$$\vec{\epsilon}(x) = \frac{\epsilon_{[001]}}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (B18)$$

Mit (B1) folgt für die Darstellung des Feldgradiententensors im
 (x) -System:

$$\vec{V}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} S_{44} \epsilon_{[001]} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (B19)$$

aus dem man mit (B6) die (ϵ) -Darstellung ableitet:

$$\vec{V}(\epsilon) = \frac{1}{2} \epsilon_{[001]} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2S_{44} \\ 0 & 0 & 0 \\ 2S_{44} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (B20)$$

Die Darstellung von \vec{V} im Magnetsystem erhält man schließlich
 aus (B20) nach (B2) mit der Transformation (B15):

$$\vec{V}(M) = \frac{\epsilon_{[001]}}{2} \begin{pmatrix} -2S_{44} \sin 2\theta & 0 & -2S_{44} \cos 2\theta \\ 0 & 0 & 0 \\ -2S_{44} \cos 2\theta & 0 & 2S_{44} \sin 2\theta \end{pmatrix} \quad (\text{B21})$$

C NAR-Linienformfunktionen für gauß- und lorentzförmige Verteilungen von a_D und a_Q

Nach 1.1 ist die NAR-Suszeptibilität bekannt, wenn

$$\chi_{\text{NAR}}^{(\alpha, \beta)}(\Omega) = - \frac{1}{i\hbar} \frac{\text{Tr}\{\hat{\rho}_0[\hat{h}_\beta(\Omega), \hat{h}_\alpha(\Omega)]\}}{\rho_s c_a^2 \int_{V_s} d^3\vec{r} [e'(\vec{r}, \Omega)]^2} \quad (\text{C1})$$

wobei α, β die Indizes D oder Q sind mit

$$\hat{h}_\alpha(\Omega) = \int_0^\infty dt e^{-i\Omega t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{h}_\alpha(\Omega) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \quad (\text{C2})$$

Da $\vec{m} = \sum_j \vec{\mu}_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$ und $\vec{q} = \sum_j \vec{Q}_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$ gilt, ist nach

Gl. (3) h_α von der Form

$$\hat{h}_\alpha = \sum_j h_j^\alpha(\vec{r}_j, t) \quad (\text{C3})$$

und

$$\hat{H}_0 = \sum_j H_{0j}(\vec{r}_j) \quad (\text{C4})$$

mit

$$H_{0j}(\vec{r}_j) = -\gamma_j \hbar I_{zj} B_0 + \hbar I_{zj} a_D(\vec{r}_j) + \hbar a_Q(\vec{r}_j) (I_{zj}^2 - \frac{1}{3} I_j(I_j + 1)) \quad (\text{C5})$$

Wegen (C5) ergibt sich aus (8)

$$\hat{\rho}_0 = \prod_j \rho_0(\vec{r}_j) \quad (\text{C6})$$

wobei

$$\rho_0(\vec{r}_j) = \frac{e^{-H_{0j}/kT}}{\text{Tr}_j(e^{-H_{0j}/kT})} \quad (\text{C7})$$

ist. Aus (C1) bis (C7) folgt dann für

$$\chi_{\text{NAR}}^{(\alpha, \beta)}(\Omega) = - \frac{\sum_j \text{Tr}_j \{ \rho_o(r_j) [h_j^\beta(r_j, \Omega), \tilde{h}_j^\alpha(r_j, \Omega)] \}}{i\hbar \rho_s c_a^2 \int_{V_s} d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2}, \quad (\text{C8})$$

wobei

$$\tilde{h}_j^\alpha = \int_0^\infty dt e^{-i\Omega t} e^{-\frac{i}{\hbar} H_o j t} h_j^\alpha(\vec{r}, \Omega) e^{\frac{i}{\hbar} H_o j t} \quad (\text{C9})$$

Beschränkt man sich auf große Schallwellenlängen und identische Teilchen, dann läßt sich die Gesamtheit aller Teilchen in Gruppen λ aufteilen, für die die Schallamplitude örtlich konstant ist und zugleich gilt

$$h_j^\alpha(\vec{r}_j, \Omega) = h_\alpha(\vec{r}_\lambda, \Omega), \quad (\text{C10})$$

wobei \vec{r}_λ ein beliebiger Ortsvektor aus dem Teilvolumen V_λ ist. Setzt man ferner voraus, daß jedes Teilvolumen V_λ so groß ist, daß die Wahrscheinlichkeiten $g_D(a_D)$ und $g_Q(a_Q)$ unabhängig vom Teilvolumen V_λ sind, läßt sich für identische Teilchen (C8) schreiben [50]

$$\chi_{\text{NAR}}^{(\alpha\beta)}(\Omega) = - \frac{\sum_\lambda N_\lambda \int_{-\infty}^\infty da_D \int_{-\infty}^\infty da_Q g_D(a_D) g_Q(a_Q) \text{Tr} \{ \rho_o(a_D, a_Q) [h_\beta(\vec{r}_\lambda, \Omega), \tilde{h}_\alpha(\vec{r}_\lambda, \Omega)] \}}{i\hbar \rho_s c_a^2 \int_{V_s} d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2} \quad (\text{C11})$$

mit

$$\tilde{h}_\alpha(\vec{r}_\lambda, \Omega) = \int_0^\infty dt e^{-i\Omega t} e^{-\frac{i}{\hbar} H_o t} h_\alpha(\vec{r}_\lambda, \Omega) e^{\frac{i}{\hbar} H_o t}, \quad (\text{C12})$$

$$H_o = -\gamma \hbar B_o I_z + a_D \hbar I_z + a_Q \hbar (I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)), \quad (\text{C13})$$

und

$$\rho_o = \frac{e^{-H_o/kT}}{\text{Tr} \{ e^{-H_o/kT} \}} \quad (\text{C14})$$

wobei N_λ die Zahl der Teilchen im Volumen V_λ ist. Da in der Kontinuumsnäherung gilt

$$\sum_{\lambda} N_{\lambda} \text{Tr}\{\rho_0 [h_{\beta}(\vec{r}_{\lambda}, \Omega), \tilde{h}_{\alpha}(\vec{r}_{\lambda}, \Omega)]\} = \int_V d^3\vec{r} n_A(\vec{r}) \text{Tr}\{\rho_0 [h_{\beta}(\vec{r}, \Omega), \tilde{h}_{\alpha}(\vec{r}, \Omega)]\} \quad (\text{C15})$$

wobei $n_A(\vec{r}) = N/V$ die Anzahldichte der Teilchen ist, läßt sich mit der Näherung

$$\rho_0 \simeq \frac{e^{\gamma \hbar B_0 I_z / kT}}{\text{Tr}\{e^{\gamma \hbar B_0 I_z / kT}\}} \quad (\text{C16})$$

sowie $\langle m | \rho_0 | m' \rangle = (N_m^{(0)} / N) \delta_{m, m'}$ (C11) auf die Form bringen

$$\chi_{\text{NAR}}(\Omega) = \frac{\pi}{\hbar \rho_s c_a^2 \int_V d^3\vec{r} [\epsilon'(\vec{r}, \Omega)]^2} \sum_{m, m' = -I}^I \frac{N_m - N_{m'}}{V_s} \quad (\text{C17})$$

$$\cdot \sum_{\alpha, \beta} \int_V d^3\vec{r} \langle m' | h_{\alpha}(\vec{r}, \Omega) | m \rangle \langle m | h_{\beta}(\vec{r}, \Omega) | m' \rangle \overline{g(\Omega - \omega_{m', m})}$$

mit der komplexwertigen Linienformfunktion

$$\overline{g(\Omega - \omega_{m', m})} = \frac{1}{i\pi} \int_0^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} da_D \int_{-\infty}^{\infty} da_Q e^{-i(\Omega - \omega_{m', m})t} g_D(a_D) g_Q(a_Q) \quad (\text{C18})$$

Dabei sind

$$\omega_{m', m} = (m' - m) [(-\gamma B_0 + a_D) + (m' + m)a_Q] \quad (\text{C19})$$

und $N_m^{(0)}$, $N_{m'}^{(0)}$ die Besetzungszahlen der entsprechenden Zeeman-Niveaus.

Setzt man voraus, daß $g_D(a_D)$ und $g_Q(a_Q)$ symmetrisch um $a_D^{(0)}$ und $a_Q^{(0)}$ verteilt sind mit $g_D(a_D) = g_D(a_D - a_D^{(0)})$ und $g_Q(a_Q) = g_Q(a_Q - a_Q^{(0)})$, dann läßt sich mit Hilfe der Fourier-transformierten

$$\tilde{g}_Q(t) = \int_{-\infty}^{\infty} da_Q g_Q(a_Q) e^{ia_Q t} \quad (\text{C20})$$

$$\tilde{g}_D(t) = \int_{-\infty}^{\infty} da_D g_D(a_D) e^{ia_D t} \quad (\text{C21})$$

sowie der Stufenfunktion

$$\theta(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases} \quad (C22)$$

die Linienformfunktion (C18) schreiben als

$$\overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) \tilde{g}_Q(|m'^2 - m^2|t) \tilde{g}_D(|m' - m|t) e^{-i(\Omega - \omega_{m'm}^{(0)})t} \quad (C23)$$

Dabei ist

$$\omega_{m'm}^{(0)} = (m' - m) [(-\gamma B_0 + a_D^{(0)}) + (m' + m)a_Q^{(0)}] \quad (C24)$$

In (C23) treten wegen der Symmetrie von g_D und g_Q in deren Fouriertransformierten nur $|m' - m|$ bzw. $|m'^2 - m^2|$ auf. Mit dem Faltungstheorem für das Produkt dreier Funktionen folgt aus (C23)

$$\overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} = \frac{2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'' \theta(\omega'') g_Q\left(\frac{\omega'' - \omega'}{|m'^2 - m^2|}\right) g_D\left(\frac{\omega' - (\Omega - \omega_{m'm}^{(0)})}{|m' - m|}\right)}{i|m'^2 - m^2| \cdot |m' - m|} \quad (C25)$$

Da für die Fouriertransformierte von $\theta(t)$ gilt:

$$\theta(\omega'') = \frac{1}{2} \delta(\omega'') - \frac{i}{2\pi} \int_0^{\infty} dt \sin(\omega''t) , \quad (C26)$$

läßt sich (C25) schließlich auch schreiben als

$$\overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} = \frac{1}{i|m'^2 - m^2| \cdot |m' - m|} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' g_D\left(\frac{\omega' - (\Omega - \omega_{m'm}^{(0)})}{|m' - m|}\right) \cdot [g_Q\left(\frac{\omega'}{|m'^2 - m^2|}\right) - \frac{i}{\pi} \int_0^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'' g_Q\left(\frac{\omega'' - \omega'}{|m'^2 - m^2|}\right) \sin(\omega''t)] . \quad (C27)$$

Im folgenden werden unter Zugrundelegung literaturüblicher gauß- bzw. lorentzförmiger Verteilungen (siehe z.B. [13,20,23, 39,40]) die expliziten Ausdrücke für die nach (C27) berechneten NAR-Linienformfunktion angegeben.

C.1

Setzt man lorentzförmige Verteilungsfunktionen für a_D und a_Q voraus, dann ergibt sich mit

$$g_{D,Q}(a_{D,Q}) = \frac{\Delta_{D,Q}}{\pi} \frac{1}{a_{D,Q}^2 + \Delta_{D,Q}^2} \quad (C28)$$

und (51) für die normierte Linienformfunktion (C27)

$$\begin{aligned} \overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} &= -\frac{1}{\pi} \frac{(\Omega - \omega_{m'm}^{(o)})}{([\Omega - \omega_{m'm}^{(o)}]^2 + [|m'^2 - m^2| \Delta_Q + |m' - m| \Delta_D]^2)} \quad (C29) \\ &- \frac{i}{\pi} \frac{(|m'^2 - m^2| \Delta_Q + |m' - m| \Delta_D) ([\Omega - \omega_{m'm}^{(o)}]^2 + [|m' - m| \Delta_D - |m'^2 - m^2| \Delta_Q]^2)}{([\Omega - \omega_{m'm}^{(o)}]^4 + 2[\Omega - \omega_{m'm}^{(o)}]^2 \cdot [|m'^2 - m^2| \Delta_Q^2 + |m' - m|^2 \Delta_D^2] + [|m' - m|^2 \Delta_D^2 - |m'^2 - m^2| \Delta_Q^2]^2)} \end{aligned}$$

wobei $2\Delta_{D,Q}$ die volle Halbwertsbreite der Verteilungsfunktion $g_{D,Q}$ von (C28) ist.

C.2

Geht man von Gaußerteilungen für a_D und a_Q aus, dann erhält man mit

$$g_{D,Q}(a_{D,Q}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta_{D,Q}} e^{-\frac{a_{D,Q}^2}{2\Delta_{D,Q}^2}} \quad (C30)$$

und [21,41,42] für die normierte Linienformfunktion (C27)

$$\begin{aligned} \overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} &= \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{D \left(\frac{\Omega - \omega_{m'm}^{(o)}}{\sqrt{2} \sqrt{|m'^2 - m^2| \Delta_Q^2 + |m' - m|^2 \Delta_D^2}} \right)}{\sqrt{|m'^2 - m^2| \Delta_Q^2 + |m' - m|^2 \Delta_D^2}} \quad (C31) \\ &- \frac{(\Omega - \omega_{m'm}^{(o)})^2}{2[|m'^2 - m^2| \Delta_Q^2 + |m' - m|^2 \Delta_D^2]} \\ &+ i \frac{e^{-\frac{(\Omega - \omega_{m'm}^{(o)})^2}{2[|m'^2 - m^2| \Delta_Q^2 + |m' - m|^2 \Delta_D^2]}}}{\sqrt{2\pi} \sqrt{|m'^2 - m^2| \Delta_Q^2 + |m' - m|^2 \Delta_D^2}} \end{aligned}$$

Dabei ist

$$D(x) = \int_0^x e^{(t^2-x^2)} dt \quad (C32)$$

Dawson's Integral mit der Symmetrie $D(x) = -D(-x)$ und $2\sqrt{2\ln 2} \Delta_{D,Q}$ die volle Halbwertsbreite von $g_{D,Q}$ und $2\sqrt{2\ln 2} \sqrt{|m'^2 - m^2| \Delta_Q^2 + |m' - m|^2 \Delta_D^2}$ die volle Halbwertsbreite des Imaginärteils von $\overline{g(\Omega - \omega_{m',m})}$.

$D(x)$ kann für reelle x leicht mit dem in der CERN-Computer-Bibliothek zur Verfügung stehenden Programm C 339 berechnet werden.

C.3

Setzt man für a_D die normierte Gaußfunktion (C30) und für a_Q die normierte Lorentzfunktion (C28) voraus, dann erhält man mit Hilfe von [21,41,42,43]

$$\overline{g(\Omega - \omega_{m',m})} = \frac{-i}{\sqrt{2\pi} |m' - m| \Delta_D} W^* \left(\frac{[\Omega - \omega_{m',m}^{(0)}] + i|m'^2 - m^2| \Delta_Q}{\sqrt{2} |m' - m| \Delta_D} \right) \quad (C33)$$

mit

$$W(z) = e^{-z^2} (1 - \operatorname{erf}(-iz)) \quad (C34)$$

wobei

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (C35)$$

und W^* das konjugiert komplexe von W ist. Deshalb gilt wegen (C32) folgender Zusammenhang zwischen $D(z)$ und $W(z)$:

$$W(z) = e^{-z^2} + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} D(z) \quad (C36)$$

Außerdem folgt wegen der Symmetrieeigenschaft $W(z) = W^*(-z^*)$ mit $z = x + iy$

$$\begin{aligned} -iW^*(-z^*) &= -\operatorname{Im} W(-x + iy) - i \operatorname{Re} W(-x + iy) \\ &= \operatorname{Im} W(x + iy) - i \operatorname{Re} W(x + iy) \quad (C37) \end{aligned}$$

sodaß die Absorptionskurve symmetrisch und die Dispersionskurve unsymmetrisch bezüglich $(\Omega - \omega_{m,m}^{(0)})$ sind. $W(z)$ ist für $z = \rho e^{i\theta}$ von K.A. Karpov [44] als Funktion von ρ und θ tabelliert worden. Für die explizite Berechnung von $g(\Omega - \omega_{m,m}^{(0)})$ nach (C33) ist es jedoch zweckmäßiger, $W(z)$ nicht durch ρ und θ , sondern durch $x = \text{Re}(z)$ und $y = \text{Im}(z)$ auszudrücken. In dieser Darstellung hat $W(z)$ dann die Form

$$W(z) = e^{-(x^2-y^2)-2ixy} \left(1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(x+iy)} e^{(s^2-v^2)+2isv} d(s+iv) \right), \quad (C38)$$

die sich auch wie folgt schreiben läßt, wenn der Integrationsweg von 0 nach x und dann von x nach $(x+iy)$ verläuft:

$$\begin{aligned} W(z) = & e^{(y^2-x^2)} \left\{ \cos(2xy) \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{(x^2-v^2)} \cos(2xv) dv \right] \right. \\ & + \sin(2xy) \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{s^2} ds - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{(x^2-v^2)} \sin(2xv) dv \right] \left. \right\} \\ & + ie^{(y^2-x^2)} \left\{ \cos(2xy) \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{s^2} ds - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{(x^2-v^2)} \sin(2xv) dv \right] \right. \\ & + \sin(2xy) \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{(x^2-v^2)} \cos(2xv) dv - 1 \right] \left. \right\} . \quad (C39) \end{aligned}$$

Diese Form hat sich für die numerische Berechnung der Linienformfunktion nach (C33) als geeignet erwiesen.

D Berechnung der NAR-Linienform für Punktdefekte

Wie bereits in Abschnitt 4 erläutert, wird üblicherweise angenommen [23], daß die Verteilungsfunktion $\hat{g}_Q(\hat{a}_Q)$ eine Lorentzverteilung ist. Die Raummittelung nach (101) und (103) liefert dann die Verteilungsfunktion

$$G_Q(a_Q) = \frac{1}{2\pi \Delta_Q} \int_{-1}^1 \frac{d\zeta |3\zeta^2 - 1|}{(3\zeta^2 - 1)^2 + \left(\frac{a_Q}{\Delta_Q}\right)^2} \quad (D1)$$

mit

$$\Delta_Q = \frac{2\pi^2}{3} n_A A_P c_D \quad (\text{vgl. (109)}).$$

Diese Funktion besitzt bei $a_Q = 0$ einen Pol, da für $a_Q = 0$ gilt

$$G_Q(a_Q = 0) = \frac{1}{\pi \Delta_Q} \int_0^1 \frac{d\zeta}{|3\zeta^2 - 1|} \quad (D2)$$

bzw. mit der Substitution $x = \sqrt{3} \zeta$

$$\begin{aligned} G_Q(a_Q=0) &= \frac{1}{\pi \Delta_Q \sqrt{3}} \int_0^{\sqrt{3}} \frac{dx}{|1-x^2|} \\ &= \frac{1}{\pi \Delta_Q \sqrt{3}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \int_0^{1-\epsilon} \frac{dx}{|1-x^2|} + \int_{1+\epsilon}^{\sqrt{3}} \frac{dx}{|1-x^2|} \right\} \quad (D3) \\ &= \frac{1}{\pi \Delta_Q \sqrt{3}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{ \text{Arth}(1-\epsilon) + \text{Arcth}(1+\epsilon) - \text{Arcth}\sqrt{3} \}. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck divergiert, da sowohl $\text{Arth}(x)$ als auch $\text{Arcth}(x)$ für $x \rightarrow 1$ gegen ∞ streben. Der sich aus (D1) ergebende Verlauf von $G_Q(a_Q)$ ist in Abb. 39 dargestellt. Da sich mit (D1) kein analytischer Ausdruck für die Linienformfunktion ergibt, wird hier an zwei weiteren Beispielen gezeigt, daß sich bei Approximation von $G_Q(a_Q)$ durch verschiedene Funktionen mit ähnlichem Verlauf qualitativ die gleichen Strukturen für die NAR-Linienformfunktion ergeben (vgl. auch Beispiel (112) in Abschnitt 4).

D.1

Wählt man statt Gl. (D1) für $G_Q(a_Q)$ den genäherten Ausdruck

$$G_Q(a_Q) = \frac{\Delta_Q}{\pi} \int_0^1 d\zeta \frac{|3\zeta^2 - 1|}{a_Q^2} \quad (D4)$$

$$= \frac{8\pi n_A c_D A_P}{9\sqrt{3}} \frac{1}{a_Q^2}, \quad (D5)$$

dann besitzt diese Funktion ebenfalls bei $a_Q = 0$ einen Pol und stimmt mit $|a_Q/\Delta_Q| \gg 1$ mit G_Q aus (D1) überein. Mit (108), (105) und einigen Standard-Integralen [21,41,46] erhält man mit Dawson's Integral $D(x)$ (vgl. (C32)) für die Linienformfunktion

$$\begin{aligned} \overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} &= \frac{-\sqrt{2}}{\pi \Delta_D |m'-m|} D\left(\frac{\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(o)}}{\sqrt{2} \Delta_D |m'-m|}\right) \\ &+ \frac{4\tilde{D}_Q}{\sqrt{\pi} 3\sqrt{3} \Delta_D |m'-m|} \cdot \frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(o)})}{\sqrt{2} \Delta_D |m'-m|} e^{-\frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(o)})^2}{2\Delta_D^2 |m'-m|^2}} \\ &- \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta_D |m'-m|} e^{-\frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(o)})^2}{2\Delta_D^2 |m'-m|^2}} + i \frac{4\tilde{D}_Q}{\pi 3\sqrt{3} \Delta_D |m'-m|} \\ &- i \frac{8\tilde{D}_Q}{\pi 3\sqrt{3} \Delta_D |m'-m|} \frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(o)})}{\sqrt{2} \Delta_D |m'-m|} D\left(\frac{\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(o)}}{\sqrt{2} \Delta_D |m'-m|}\right), \quad (D6) \end{aligned}$$

wobei $\tilde{D}_Q = D_Q/(\Delta_D |m'-m|)$ mit D_Q aus (115).

Der Verlauf des absorptiven Anteils von (D6) für verschiedene Werte von \tilde{D}_Q (d.h. für verschiedene Defektkonzentrationen c_D) ist in Abb. 45 dargestellt und zeigt wie in Abb. 42 im Zentrum den charakteristischen dip. Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu der Linienformfunktion (116) bzw. Abb. 42 die Linienbreite der NAR-Absorptionskurve unabhängig von der Defektkonzentration c_D ist.

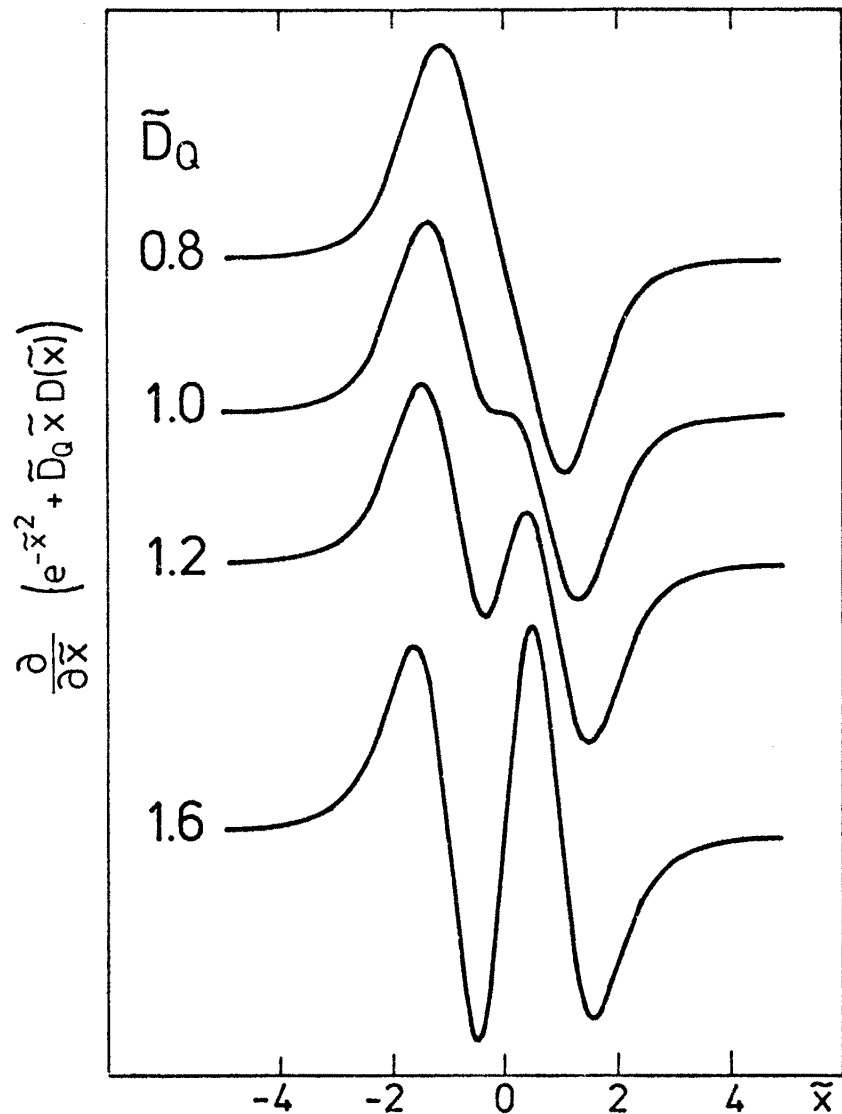
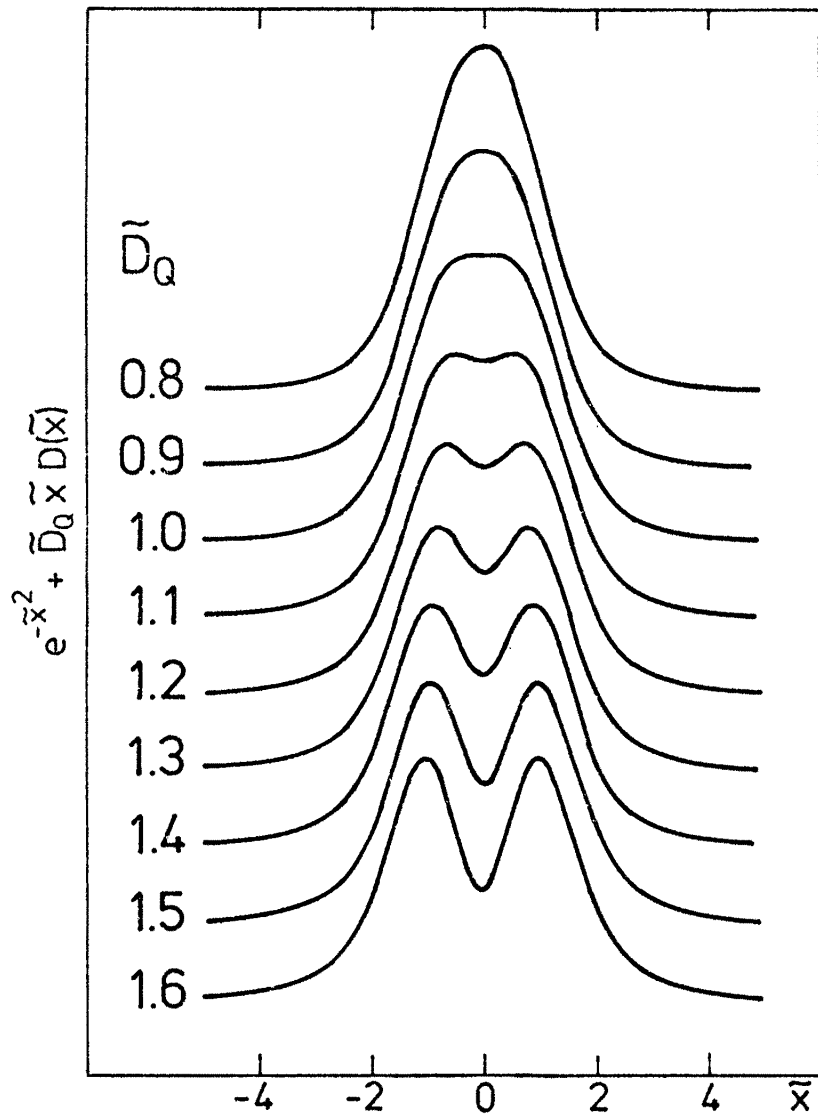


Abb. 45 Nach Gl. (D6) berechnete NAR-Absorptionslinie $-\text{Im } g(\tilde{x})$ und deren Ableitung $-\text{Im } \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} g(\tilde{x})$ als Funktion der Defektkonzentration C_D mit $\tilde{x} = (\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)}) / (\sqrt{2} \Delta_D |m' - m|)$, $\bar{\omega}_{m'm}^{(0)}$ nach Gl. (105) und $\tilde{D}_Q = D_Q / |m' - m| \Delta_D \sim C_D$ nach Gl. (115).

D.2

Um zu zeigen, daß die NAR-Linienstruktur (dip) nicht empfindlich von der Ordnung des Pols abhängt, wählen wir für $G_Q(a_Q)$

$$G_Q(a_Q) = K \frac{1}{a_Q^\nu} \quad \text{mit} \quad 0 < \nu < 2, \quad (D7)$$

wobei K eine Normierungskonstante ist. Mit (108) erhält man dann bei Wahl einer gaußförmigen Verteilung für a_D mit [21]

$$\begin{aligned} \overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} &= \frac{-i}{\sqrt{2\pi} \Delta_D |m'-m|} e^{-\frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})^2}{2\Delta_D^2 |m'-m|^2}} \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{i(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})}{\sqrt{2} \Delta_D |m'-m|}\right)\right) \\ &- \frac{16i}{\pi} K \int_0^\infty dt e^{-i(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})t - \frac{\Delta_D^2 |m'-m|^2 t^2}{2}} \\ &\cdot \int_0^\infty da_Q \frac{\sin^2\left[\frac{|m'^2 - m^2| a_Q t}{2}\right]}{a_Q^\nu}. \end{aligned} \quad (D8)$$

Die Integration ist mit Hilfe tabellierter Standardintegrale [50,60] elementar ausführbar und liefert mit der Whittacker-Funktion $W_{(x,\mu)}(z)$ [42]

$$\begin{aligned} \overline{g(\Omega - \omega_{m'm})} &= -\frac{\sqrt{2}}{\pi \Delta_D |m'-m|} D\left(\frac{\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)}}{\sqrt{2} \Delta_D |m'-m|}\right) - \frac{i}{\sqrt{2\pi} \Delta_D |m'-m|} e^{-\frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})^2}{2\Delta_D^2 |m'-m|^2}} \\ &+ iK \frac{4|m'^2 - m^2|^{\nu-1} \cdot 2^{\left(\frac{1}{4} - \frac{\nu}{2}\right)} \cdot e^{-\frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})^2}{4\Delta_D^2 |m'-m|^2}}}{\pi(\Delta_D |m'-m|)^\nu \cdot \sin\left(\left(\frac{1}{2} - \frac{\nu}{2}\right)\pi\right) \sqrt{\frac{i(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})}{\Delta_D |m'-m|}}} W_{\left(\frac{1}{4} - \frac{\nu}{2}, \frac{1}{4}\right)}\left(\frac{-(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})^2}{2\Delta_D^2 |m'-m|^2}\right) \end{aligned} \quad (D9)$$

Dabei hat der erste Term die gleiche Struktur wie (50) und beschreibt damit den normalen Absorptions- und Dispersionsbeitrag,

wie er bei gaußförmigen Verteilungsfunktionen auftritt. Der zweite Term ist für die Entstehung eines dips in der Absorptionslinie verantwortlich. Dies kann relativ einfach für $\nu = 1/2$ gezeigt werden, da dann W durch eine Potenzreihenentwicklung dargestellt werden kann, aus der man mit (D9) erhält

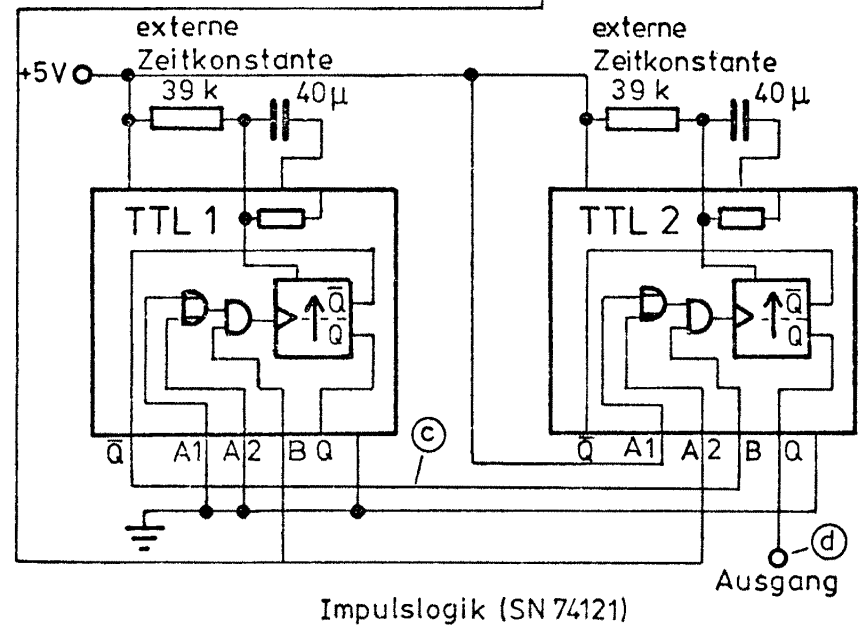
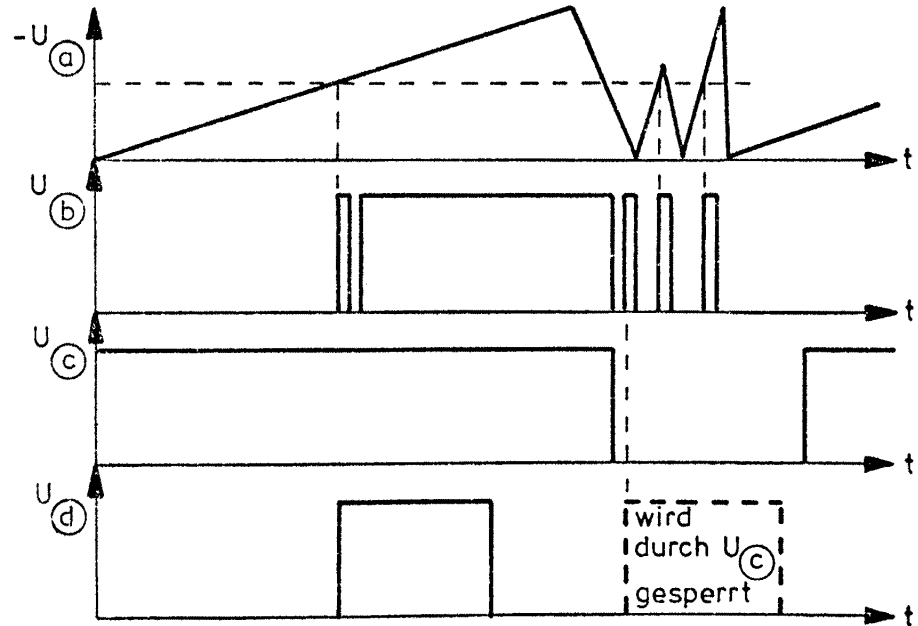
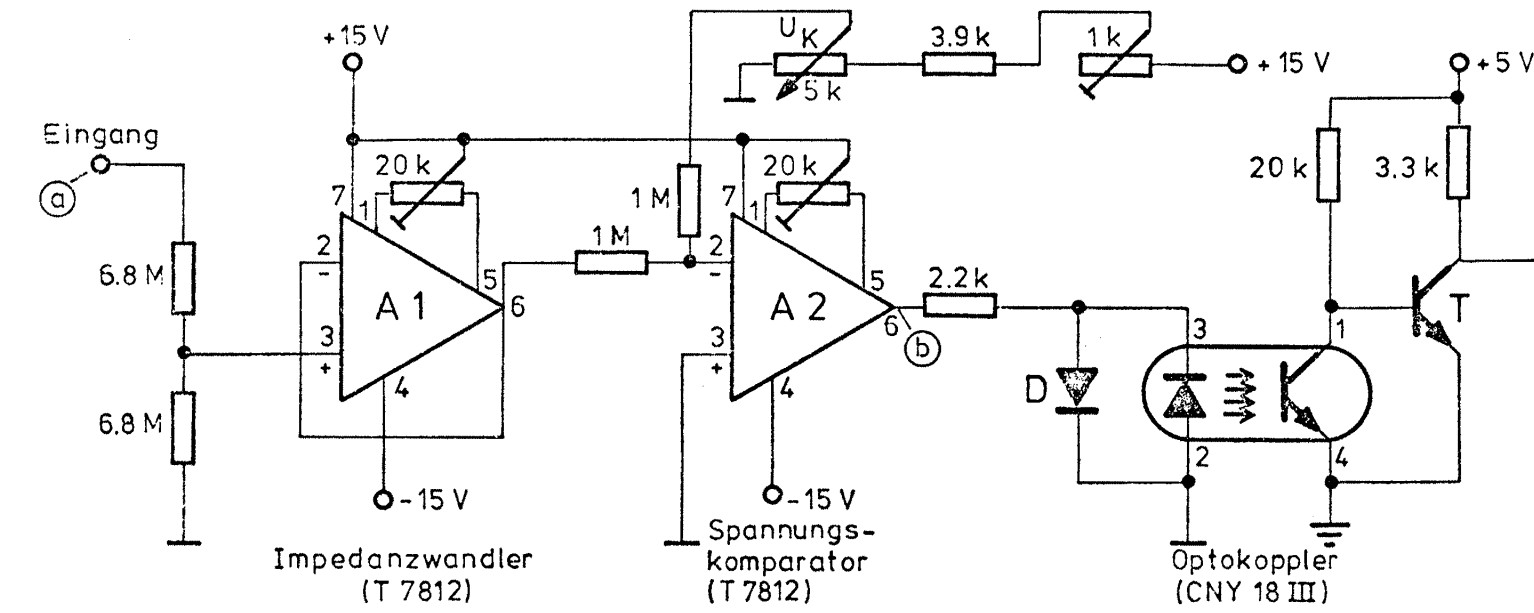
$$\begin{aligned}
 \overline{g(\Omega - \bar{\omega}_{m'm})} &= - \frac{\sqrt{2'}}{\pi \Delta_D |m'-m|} D \left(\frac{\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)}}{\sqrt{2'} \Delta_D |m'-m|} \right) - \frac{i}{\sqrt{2\pi} \Delta_D |m'-m|} e^{-\frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})^2}{2\Delta_D^2 |m'-m|^2}} \\
 &+ \frac{8K}{\Gamma(\frac{1}{4}) \sqrt{\pi} \sqrt{\Delta_D |m'-m|} \cdot |m'^2 - m^2|} \frac{1}{2^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})^2}{4\Delta_D^2 |m'-m|^2}} \cdot \frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})}{\sqrt{2'} \Delta_D |m'-m|} \\
 &\cdot \left[1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{-(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})^2}{8\Delta_D^2 |m'-m|^2} \right)^{2k}}{k! \left(1 + \frac{1}{4}\right) \left(2 + \frac{1}{4}\right) \dots \left(k + \frac{1}{4}\right)} \right] \\
 &+ \frac{i \cdot 4K}{\Gamma(\frac{3}{4}) \sqrt{\pi} \sqrt{\Delta_D |m'-m|} \cdot |m'^2 - m^2|} \frac{1}{2^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})^2}{4\Delta_D^2 |m'-m|^2}} \\
 &\cdot \left[1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{-(\Omega - \bar{\omega}_{m'm}^{(0)})^2}{8\Delta_D^2 |m'-m|^2} \right)^{2k}}{k! \left(1 - \frac{1}{4}\right) \left(2 - \frac{1}{4}\right) \dots \left(k - \frac{1}{4}\right)} \right]
 \end{aligned} \tag{D10}$$

Zum Absorptionsanteil $g'' = -\text{Im}g$ trägt der vierte Term in (D10) bezüglich der Gaußkurve, die durch den zweiten Term gegeben ist, stets mit umgekehrtem Vorzeichen bei. Da andererseits die Reihe im wesentlichen das Verhalten wie e^{-x^4} hat und damit schmaler als e^{-x^2} ist, erhält man insgesamt als Absorptionslinie eine Gaußkurve mit dip.

E Triggerung des Averagers durch den Magnetfeldsweep

Damit der Start des Averagers stets beim gleichen Magnetfeldwert erfolgt, wird die dem Magnetsteuergerät entnommene (dem Magnetfeldwert proportionale) Spannung über einen Eingangsteiler zunächst einem Impedanzwandler (A1) zugeführt. Die zu U_a proportionale Ausgangsspannung des Operationsverstärkers wird auf den Eingang des zweiten Operationsverstärkers (A2), der als Spannungskomparator geschaltet ist, gegeben. Über einen Spannungsteiler wird die Vergleichsspannung U_k so eingestellt, daß A2 nur dann eine von Null verschiedene (feste, positive) Ausgangsspannung hat, wenn die Ausgangsspannung von A1 die Vergleichsspannung U_k unterschreitet. Der Trimmer 20 K von A2 dient zur Einstellung einer Verzögerungszeit, mit der A2 anspricht. Der Ausgangsimpuls wird zur galvanischen Trennung über einen Optokoppler einer logischen Schaltung zugeführt, die dafür sorgt, daß weder Rauschen von A2 noch Spannungsspitzen, die beim Rücklauf des Magnetfeldsweepgerätes auftreten, zu Fehltriggerungen des Averagers führen. Zu diesem Zweck wird die bezüglich der Spannung U_b am Eingang des Optokopplers invertierte Spannung am Kollektor von T auf den Eingang des ODER-Gatters des Monoflops TTL2 gegeben, das nur dann einen Triggerimpuls für den Averager abgeben kann, wenn zugleich am Eingang des UND-Gatters von TTL2 eine positive Spannung liegt. Diese positive Spannung gibt das logische Element TTL1 immer dann an das Monoflop TTL2 und ermöglicht damit die Auslösung des Triggerimpulses, solange der UND-Gatter-Eingang von TTL1 nicht positiv ist, das heißt, solange der Kollektor von T nicht positiv ist. Schaltet sich der Spannungskomparator A2 beim Zurücksetzen des Magnetfeldsweeps aus, erscheint am Kollektor von T ein positives Potential, das TTL1 betätigt.

Infolgedessen fehlt in dem folgenden Zeitintervall, dessen Länge von der Zeitkonstanten des RC-Gliedes von TTL1 bestimmt wird, die positive Ausgangsspannung von TTL1, und es wird damit verhindert, daß die in dieser Zeit nach dem Zurücksetzen des Magnetfeldsweeps auftretenden Störimpulse einen Triggerimpuls auslösen.



Schaltschema zur Triggerung des Averagers durch den Magnetfeldhub.

Literatur

- [1] J. Buttet, Solid State Commun. 9, 1129 (1971)
- [2] J. Pellisson, J. Buttet, Phys. Rev. B 11, 48 (1975)
- [3] V.R. Nagibarov, V.V. Samartsev, N.K. Solovarov, Phys. Lett. 37, 455 (1971)
- [4] e.b.d., Zh. Eksp. Theor. Fiz, 61, 873 (1971)
- [5] e.b.d., Sov. Phys. - Solid State, 13, 1642 (1972)
- [6] e.b.d., Sov. Phys. - Solid State, 13, 2590 (1972)
- [7] V. Müller, U. Bartell, Z. Phys. B, 32, 271 (1979),
siehe auch [3 - 6]
- [8] P.A. Fedders, Phys. Rev. B, 10, 4510 (1974)
- [9] e.b.d., Phys. Rev. B, 11, 1020 (1975)
- [10] e.b.d., Phys. Rev. B, 11, 995 (1975)
- [11] B. Ströbel, Doktorarbeit, Universität Konstanz, 1979
- [12] J.H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168 (1948)
- [13] G.E. Pake, E.M. Purcell, Phys. Rev., 74, 1148 (1948)
- [14] R.V. Pound, Phys. Rev., 79, 685 (1950)
- [15] V. Müller, Phys. Lett., 60, 240 (1977)
- [16] V. Müller, G. Schanz, E. Fischer, E.J. Unterhorst, Phys. Stat. Sol. (b), 80, 629 (1977)
- [17] A.P. Kessel, Akustische Kernresonanz, Akademie Verlag (1973)
- [18] C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer (1978)
- [19] J.M. Blatt, V.F. Weisskopf, Theoretical Nuclear Physics, Wiley (1952)
- [20] R.K. Sundfors, Phys. Rev., 185, 458 (1969)

- [21] M. Abramowitz, I. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover (1965)
- [22] S.R.P. Smith, F. Dravnieks, J.E. Wertz, Phys. Rev., 178, 471 (1969)
- [23] O. Kanert, M. Mehring, Static Quadrupole Effects in Disordered Cubic Solids, NMR, Vol. 3, Herausgeber: Diehl, Fluck, Koesfeld, Springer (1971)
- [24] A. Dworaczek, Diplomarbeit, FU Berlin (1976)
- [25] G. Schanz, private Mitteilung
- [26] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart, Winston (1976)
- [27] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, John Wiley (1973)
- [28] D. Hechtfischer, Z. Physik B, 23, 255-264 (1976)
- [29] K. Murakawa, J. Phys. Soc. Japan, 13, 101 (1958)
- [30] V.S. Korolkov, A.G. Makhanev, Opt. Spectry. USSR, 12, 87 (1962) in Nuclear Data Tables A5, 433 (1968)
- [31] American Institute of Physics Handbook, Herausgeber D.E. Gray, 3. Ausgabe, McGraw-Hill (1972)
- [32] J. Babiskin, J.R. Anderson, Properties of Metals, 9d, aus [31]
- [33] J.G. Miller, W.D. Smith, D.I. Bolef, R.K. Sundfors, Phys. Rev. B, 3, 1547 (1971)
- [34] F.D. Feiok, W.R. Johnson, Phys. Rev., 187, 39 (1969)
- [35] E. Fischer, Dissertation, FU Berlin (1976)
- [36] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press (1961)
- [37] I. Ebert, G. Seifert, Kernresonanz im Festkörper, AVG (1966)

- [38] F. Oberhettinger, L. Badii, Tables of Laplace Transforms, Springer (1973)
- [39] O. Kanert, Phys. Stat. Sol., 32, 667 (1969)
- [40] H.S. Hackeloer, O. Kanert, Z. Naturforschung, 27, 1235 (1972)
- [41] Erdelyi, Magnus, Oberhettinger, Tricomi, Bateman Manuscript Project, Higher Transcendental Functions (Vol. I, II, III), Integral Transforms (Vol. I, II), McGraw-Hill (1953-54)
- [42] Gradshteyn, Ryzhik, Tables of Series, Integrals and Products,
- [43] Gröbner, Hofreiter, Integraltafeln, Unbestimmte Integrale (Band I), Bestimmte Integrale (Band II), Springer (1950)
- [44] K.A. Karpov, Tablitsy funktsii $w(z) = e^{-z^2} \int_0^z e^{x^2} dx$ kompleksnoi oblasti (Iz dat. Akad. Nauk. SSSR., Moscow, U.S.S.R., 1954)
- [45] D. Maurer, Diplomarbeit, FU Berlin (1979)
- [46] F. Oberhettinger, Fourier Transforms of Distributions and their Inverses, Probability and Mathematical Statistics, Academic Press (1973)
- [47] G. Schanz, Diplomarbeit, FU Berlin (1976)
- [48] R.G. Shulman, B.J. Wyluda, P.W. Anderson, Phys. Rev., 107, 953 (1957)
- [49] D.I. Bolef in Physical Acoustics IVA, herausgegeben von W.P. Mason, Academic Press (1966)
- [50] J. Butterworth, Proc. Phys. Soc., 86, 297 (1965)
- [51] V. Müller, E. Fischer, G. Schanz, Electronic Contribution to the DEFG-Tensor in Nb, Mo, Ta determined by NAR, XIXth Congress Ampere, Heidelberg (1976)

- [52] U. Bartell, V. Müller, G. Schanz, E.J. Unterhorst, Vorzeichenbestimmung des DEFG in Nb mit akustischer Kernresonanz, Frühjahrstagung der DPG, Münster (1979)
- [53] Hechtfisher, Dissertation, FU Berlin 1974
- [54] B. Ströbel, K. Läger, H.E. Bömmel, NAR Linienform - Anomalien durch interne Kreuzrelaxation, Frühjahrstagung der DPG, Münster (1979)
- [55] P.A. Fedders, Phys. Rev. B. 14, 4221 (1976)